

На правах рукописи



ГАВРИЛОВ АНТОН ИВАНОВИЧ

**СИНТЕЗ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА И
ЦИНКА ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ**

Специальность

02.00.21 – Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2012

Работа выполнена на факультете наук о материалах и на кафедре неорганической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Чурагулов Булат Рахметович

Официальные оппоненты:

Кецко Валерий Александрович
доктор химических наук,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт общей и
неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН,
ведущий научный сотрудник лаборатории
энергоёмких веществ и материалов

Лысков Николай Викторович
кандидат химических наук
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт проблем
химической физики РАН, руководитель группы
электрохимии межфазных процессов комплекса
лабораторий Ионики твердого тела

Ведущая организация:

Воронежский государственный университет

Защита состоится «21» декабря 2012 года в 15⁰⁰ на заседании Диссертационного Совета Д 501.002.05 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские Горы, дом 1, строение 73 (лабораторный корпус Б), факультет наук о материалах, ауд. 235.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан “21” ноября 2012 года.

Ученый секретарь

Диссертационного Совета Д 501.002.05,
кандидат химических наук



Еремина Е.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одним из наиболее перспективных и экологически чистых методов получения водорода является метод фотокаталитического разложения воды под действием солнечного света с помощью полупроводниковых материалов [1], который вызывает повышенный интерес исследователей после опубликованной в 1972 году новаторской работы Фуджишима и Хонды [2]. Успешным развитием данной области является синтез полупроводниковых фотокатализаторов в виде нанодисперсных порошков и пленок, а также поиск способов управления изменением их важнейших характеристик, в частности размером частиц и состоянием поверхности [3].

Фотоэлектрохимическое разложение воды на молекулярный водород и кислород под действием светового излучения может осуществляться либо в фотоэлектрохимических ячейках (ФЭЯ), либо с помощью порошковых фотокаталитических систем (ПФКС). В ФЭЯ в процессе разложения воды принимают участие 2 электрода, погруженные в электролит, один из которых облучается светом. В случае же ПФКС каждая частица вещества, являясь микро- или нано-фотоэлектродом, выступает как окислитель, так и восстановитель в реакции разложения воды. ПФКС по сравнению с ФЭЯ имеют ряд недостатков, например необходимость разделения носителей заряда, однако подобные системы намного проще и дешевле. Стоит отметить, что квантовая эффективность ПФКС чаще всего меньше таковой для ФЭЯ.

Для реализации процесса фотокаталитического разложения воды под действием солнечного света полупроводниковые материалы должны обладать определенной шириной запрещенной зоны, способностью разделять носители заряда, быть химически стабильными в водных растворах электролитов. Совокупность этих требований приводит к тому, что в качестве фотокатализаторов в настоящей работе выбраны такие полупроводниковые материалы, как диоксид титана и оксид цинка.

Вопросы связи фотокаталитической активности с фазовым составом и физико-химическими свойствами нанопорошков диоксида титана, полученных гидротермальной обработкой аморфного геля гидроксида титана $TiO_2 \cdot nH_2O$ и водных растворов различных солей титанила, подробно освещены в более ранних публикациях нашей научной лаборатории [4]. Поэтому в настоящей работе значительное внимание было уделено получению пленочных наноматериалов на основе анатаза и оксида цинка, синтезированных гидротермальной обработкой титановой и цинковой фольги, с целью получения электродов ФЭЯ для фотоэлектрохимического разложения воды. Это было связано также с тем, что положение дна зоны проводимости ZnO (в отличие от анатаза) находится ниже, чем окислительно-восстановительный потенциал H^+/H_2 , что делает необходимым для осуществления процесса фотоэлектрохимического разложения воды приложение к электродам ФЭЯ дополнительного внешнего напряжения [5].

По сравнению с другими фотоактивными материалами для получения водорода, диоксид титана привлекает все большее внимание исследователей

благодаря относительной дешевизне, доступности, стабильности и функциональности [1, 2].

Однако материалы на основе диоксида титана при их использовании для фотокаталитического разложения воды не свободны от ряда недостатков. Так, ширина запрещенной зоны диоксида титана составляет 3,0-3,2 эВ; поглощение света диоксидом титана происходит в УФ-области спектра, поэтому эффективность работы фотокатализаторов под действием солнечного излучения составляет менее 10%. Перспективными подходами к сенсibilизации таких систем к видимому диапазону света являются 1) модификация TiO_2 путем допирования анионами либо катионами и 2) сенсibilизация за счет межфазного переноса электрона, 3) создание двухкомпонентных фотокатализаторов.

В последнее время все более актуальным становится допирование диоксида титана ионами различных металлов, что приводит к значительному улучшению фотокаталитических свойств системы за счет фотоиндуцированного разделения носителей заряда в допированных системах. Допирование различными металлами оказывает большое влияние на время рекомбинации носителей заряда и на фотоактивный переход в видимую область спектра [6]. Кроме того, допирование приводит к изменениям в кристаллической структуре и морфологии конечного фотокатализатора. В настоящее время большой интерес проявляется к исследованию систем: благородный металл- TiO_2 , щелочноземельный металл- TiO_2 и редкоземельный металл- TiO_2 , а также композитов на основе TiO_2 и других металлов [6].

Для увеличения выхода продуктов фотокаталитической реакции очень важным является разделение окислительных и восстановительных центров на поверхности катализатора. Особый интерес в этом отношении представляет использование слоистых соединений, в частности титанатов щелочных металлов, в которых фотокаталитическая реакция может протекать как непосредственно на поверхности, так и в межслоевом пространстве, вследствие чего такие материалы проявляют достаточно высокую фотокаталитическую активность [3]. Однако подобные соединения изучены явно недостаточно, нет целостной картины зависимости фотокаталитических свойств материалов от их состава, морфологии и структуры [7]. Поэтому в настоящей работе важное место занимает синтез гидротермальным методом наноматериалов на основе титанатов натрия и калия, обладающих слоистой структурой, и исследование процессов фотокаталитического разложения воды с участием этих титанатов.

Хотя в настоящее время нельзя провести прямой корреляции между фотокаталитической активностью и другими свойствами наноматериалов на основе диоксида титана, было показано, что целый ряд параметров (морфология, размер частиц, фазовый состав, степень кристалличности, площадь и состояние поверхности, электронные свойства и т.д.) оказывает непосредственное влияние на их фотокаталитическую активность [7]. От этих параметров зависит осуществление таких процессов, как образование пар электрон – дырка, прохождение процессов адсорбции и десорбции.

Еще одним направлением улучшения фотокаталитических свойств материалов на основе диоксида титана, применяемым в настоящей работе, является добавление сокатализаторов, таких как Pt, Au, NiO, Rh, RuO₂. Это позволяет значительно повысить эффективность процесса разделения зарядов [8].

Для получения порошковых наноматериалов на основе TiO₂ особый интерес представляют методы «мягкой химии»: метод гидротермальной кристаллизации и золь-гель метод с последующей сверхкритической сушкой геля в органических растворителях. Кроме того метод гидротермальной обработки титановой и цинковой фольг позволяет синтезировать пленочные наноматериалы на основе титанатов натрия и калия, анатаза и оксида цинка с целью получения электродов для фотоэлектрохимических ячеек.

Цель настоящей работы - синтез методами «мягкой химии» порошковых наноматериалов на основе диоксида титана и полупроводниковых наноструктур на проводящих подложках из металлического титана и цинка и выявление взаимосвязи состава, структуры и физико-химических свойств синтезированных наноматериалов с их фотокаталитической активностью в реакции фоторазложения воды.

В качестве **объектов исследования** были выбраны наноразмерные порошки на основе TiO₂ (в том числе нанопорошки аэрогеля на основе анатаза), слоистые титанаты натрия, калия, неодима, пленки анатаза и титанатов натрия и калия на поверхности металлического титана и пленки оксида цинка на поверхности металлического цинка.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие **задачи**:

- синтез методом сверхкритической сушки аэрогелей на основе наноструктур анатаза (твердый раствор состава Zn_xTi_{1-x}O_{2-x} с содержанием цинка до 10 атомных %), изучение их физико-химических и фотокаталитических свойств и возможности применения в качестве высокоэффективных фотокатализаторов;
- получение титанатов натрия, калия и неодима со слоистой или перовскитоподобной структурой с целью создания материалов с улучшенными фотокаталитическими свойствами.
- синтез наноструктур на основе TiO₂ гидротермальной обработкой титановой фольги, а также пленки аморфного диоксида титана, выращенного на титановой фольге методом анодного окисления;
- получение пленок упорядоченных наностержней оксида цинка гидротермальной обработкой поверхности металлического цинка;
- исследование и сопоставление фотокаталитической активности полученных порошковых наноматериалов в реакции разложения воды под действием УФ-излучения;
- исследование и сопоставление фотокаталитической активности полученных пленочных материалов в реакции фотоэлектрохимического разложения воды под действием УФ-излучения.

Научная новизна

- Впервые установлено, что синтезированные гидротермальным методом порошковые фотокаталитические системы, состоящие из титанатов натрия и калия,

и методом сверхкритической сушки геля аэрогели на основе твердого раствора анатаза состава $Zn_xTi_{1-x}O_{2-x}$ с содержанием цинка до 10 атомных %, показывают существенно более высокие значения фотокаталитической активности в реакции разложения воды при УФ-облучении, чем наиболее эффективные коммерческие образцы.

- Впервые показано, что добавление к реакционной системе небольших количеств метанола и одновременно родиевого сокатализатора приводит к многократному возрастанию скорости выделения водорода при УФ-облучении образцов, состоящих из титаната натрия и титаната калия и аэрогельных твердых растворов на основе анатаза.

- Впервые показано, что реакция разложения метиленового синего в водном растворе протекает с заметной скоростью на образце перовскитоподобного титаната натрия-неодима ($Na_{0,5}Nd_{0,5}TiO_3$), синтезированном гидротермальным методом, при облучении видимым светом.

- Установлено, что при гидротермальном синтезе ориентированных наностержней ZnO на подложке металлического цинка при концентрации раствора этилендиамина 4.5 М формируются образцы с минимальной разориентацией наностержней ZnO. Впервые показано, что при максимальном ограничении конвекционных потоков направление роста наностержней ZnO определяется текстурой зерен фольги металлического цинка. Установлено, что для электрода, изготовленного из этого материала, квантовая эффективность в процессе фотоэлектрохимического разложения воды максимальна при напряжении 0.50 В и составляет $\eta = 0.44\%$.

- Впервые разработана методика получения пленки нанокристаллического анатаза гидротермальной обработкой аморфного диоксида титана, выращенного на поверхности титановой фольги методом анодного окисления. Установлено, что электроды, изготовленные из этого материала, обладают высокими характеристиками в процессе фотоэлектрохимического разложения воды (величина квантовой эффективности достигает $\eta = 0.79\%$).

Практическая значимость

- Фотокаталитическая активность порошковых наноматериалов, синтезированных в настоящей работе гидротермальным методом и методом сверхкритической сушки геля (аэрогель на основе твердого раствора анатаза состава $Zn_xTi_{1-x}O_{2-x}$ с содержанием цинка до 10 атомных %, слоистые титанаты натрия и калия), в реакции фотокаталитического разложения воды при УФ-облучении существенно превышает значения активности наиболее эффективного коммерческого препарата TiO_2 P25 Evonik Degussa, что открывает перспективы их практического применения.

- Установлено, что в реакции фотокаталитического разложения метиленового синего в водном растворе на образцах синтезированного гидротермальным методом перовскитоподобного титаната натрия-неодима $Na_{0,5}Nd_{0,5}TiO_3$ при облучении видимым светом протекает с высокой скоростью (в 3,5 раза большей, чем у образца, полученного твердофазным синтезом), что представляет практический интерес.

- Электроды (с величиной квантовой эффективности $\eta = 0.79\%$), полученные гидротермальной обработкой пленок аморфного диоксида титана, выращенных методом анодного окисления на поверхности титановой фольги, могут быть использованы при создании фотоэлектрохимических ячеек.

Личный вклад автора

В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором в период 2005 – 2012 гг. в лаборатории Неорганического материаловедения кафедры Неорганической химии Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова и в лаборатории фотокаталитических исследований кафедры химической технологии Химического факультета Рурского Университета г. Бохум, Германия.

Личный вклад автора заключается в синтезе образцов наноматериалов, исследовании их физико-химических свойств, фотокаталитической активности в реакции разложения воды, в обработке и обобщении полученных результатов и литературных данных, формулировке выводов, подготовке научных публикаций.

В выполнении отдельных разделов работы принимали непосредственное участие студенты Факультета наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова: Н.А. Белич и Д.Ю. Гаврилова, у которых автор являлся руководителем курсовой работы и соруководителем магистерской диссертации по неорганической химии, соответственно.

Настоящая работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета, при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 07-03-00654-а и № 10-03-00463-а), Программы Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (грант НШ-6143.2010.3), а также в рамках ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 годы (грант № 14.740.12.0862).

Апробация работы

По материалам работы были представлены доклады на международных и всероссийских научных конференциях: международная конференция «Функциональные материалы» (2005, Япония); международный симпозиум по гидротермальному и сольвотермальному синтезу (2006, Япония); Международный семинар «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении» (2006, Астрахань); Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (2007, Москва); Международная конференция по фундаментальным наукам для студентов и аспирантов «Ломоносов-2010», «Ломоносов-2011» и «Ломоносов-2012» (2010, 2011, 2012, Москва); Весенние конгрессы Европейского материаловедческого общества (2010, 2011 Франция); и Международный конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий (2009, 2011, Москва); Международная конференция по химической термодинамике (2009, Казань), Всероссийская конференция по наноматериалам “Нано-2011” (2011, Москва), Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения, (2011, Звенигород), Всероссийская молодёжная

конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (2012, Москва), Международная конференция "Наноструктурированные системы в солнечной энергетике" (2012, Испания).

Часть данного исследования была признана лучшим докладом молодого ученого на Пятой Всероссийской Интернет-олимпиаде по нанотехнологиям «Нанотехнологии – прорыв в будущее» (Москва, 2011).

Публикации по теме диссертации

Содержание работы опубликовано в 6 статьях в рецензируемых зарубежных и российских научных журналах из списка ВАК, а также в 16 тезисах докладов Всероссийских и Международных научных конференций.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, трех глав (литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов), выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 141 странице, включая 93 рисунка и 16 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 145 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Введение

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, цель и задачи исследований, перечислены основные методы диагностики синтезированных образцов, показана научная новизна и практическая значимость работы.

2. Литературный обзор

В литературном обзоре подробно рассмотрены методы получения водорода и в первую очередь метод разложения воды на полупроводниковых фотокатализаторах при УФ-облучении и облучении видимым светом. Рассмотрены требования, которым должны удовлетворять полупроводниковые фотокатализаторы, представлен обзор физико-химических свойств полупроводниковых фотокатализаторов, применяемых в процессах получения водорода при фотокаталитическом разложении воды. Наиболее подробно рассмотрены строение, химические свойства и области применения диоксида титана и оксида цинка, а также слоистых титанатов натрия и калия и смешанных титанатов натрия-неодима, наноматериалы на основе которых выбраны в качестве объектов исследования в настоящей работе. Особое внимание уделено получению наноматериалов с использованием методов «мягкой химии», рассмотрены преимущества и недостатки отдельных методов, а также проанализированы возможности получения наноматериалов (как нанопорошков, так и пленок на поверхности металлического титана и цинка) на основе диоксида титана и оксида цинка гидротермальным методом и золь-гель методом с последующей сверхкритической сушкой геля.

Завершается литературный обзор постановкой задачи, в которой подробно описан выбор объектов исследования, цели и задачи исследования и методы их достижения.

3. Экспериментальная часть

Экспериментальная часть начинается с представления схемы выполнения диссертационной работы (рис. 1). Также описаны способы приготовления исходных

реагентов, указана степень их чистоты, представлены схемы синтеза порошковых и пленочных наноматериалов гидротермальным методом.

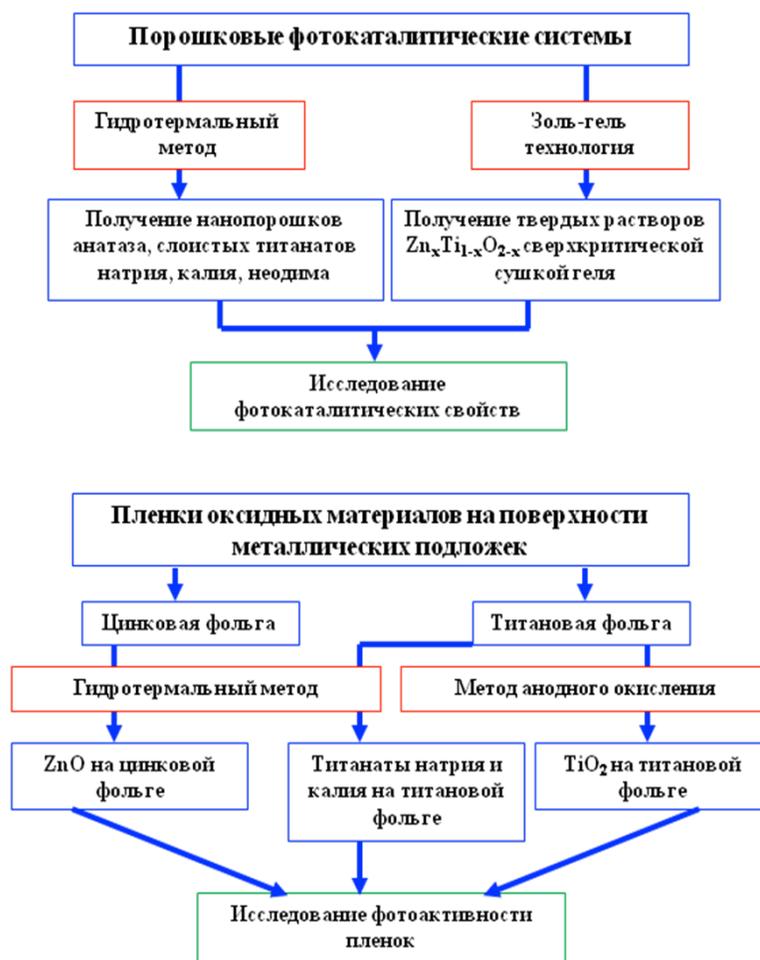


Рис. 1. Общая схема выполнения работы

В разделе 3.2 подробно описана аппаратура и методика синтеза нанопорошков гидротермальным методом и аппаратура для синтеза аэрогеля на основе диоксида титана методом сверхкритической сушки геля. Отдельный раздел 3.3 посвящен описанию аппаратуры и методики гидротермальной обработки титановой фольги с целью получения на ее поверхности пленок титанатов, а также кристаллизации в гидротермальных условиях пленок анатаза из аморфного диоксида титана, полученного методом анодного окисления на поверхности титановой фольги. Довольно подробно освещается методика синтеза ориентированных наностержней оксида цинка на поверхности металлического цинка гидротермальным методом.

В разделе 3.4 «Методы исследования полученных образцов» кратко описаны следующие методы диагностики: рентгенофазовый анализ (РФА); растровая (РЭМ) и просвечивающая (ПЭМ) электронная микроскопия; электронная дифракция (ЭД); рентгеноспектральный микроанализ (РСМА); термогравиметрический анализ (ТГА); инфракрасная спектроскопия с Фурье преобразованием (ИК); спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях спектра (УФ–Вид.); спектроскопия комбинационного рассеяния (КР); метод капиллярной конденсации азота.

Разделы 3.5 и 3.6 посвящены описанию установок для фотокаталитического разложения воды порошковыми фотокаталитическими системами и для изучения фотокаталитической активности порошковых материалов в реакции разложения органических веществ в водных растворах: в реакции разложения метиленового синего в водном растворе на образце перовскитоподобного титаната натрия-неодима при облучении видимым светом и в реакции деградации фенола в водном растворе при УФ-облучении на образцах аэрогеля на основе твердого раствора анатаза состава $Zn_xTi_{1-x}O_{2-x}$ с содержанием цинка до 10 атомных %.

В разделе 3.7 описана установка с трехэлектродной ячейкой для исследования фотоактивности электродов, изготовленных из синтезированных пленочных материалов, в реакции фотоэлектрохимического разложения воды при УФ-облучении.

4. Обсуждение результатов

4.1. Синтез и физико-химические свойства порошковых наноматериалов на основе диоксида титана

4.1.1 Диоксид титана и титанаты натрия и калия, полученные гидротермальным методом

В настоящей работе гидротермальной (ГТ) обработкой аморфного геля гидроксида титана как в водных растворах, так и в 10 М растворах NaOH и KOH были синтезированы следующие материалы для ПФКС: нанокристаллический анатаз (образец НТ-0), наностержни титаната натрия и титаната калия (образцы НТ-1 и НТ-2, соответственно). Условия синтеза и фазовый состав полученных образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Условия синтеза и физико-химические характеристики нанопорошков, полученных гидротермальной обработкой аморфного геля $TiO_2 \cdot nH_2O$ как в водной среде, так и в среде 10 М NaOH и 10М KOH.

Образец	Прекурсор	Условия гидротермального синтеза (Т,t)	Размер наноструктур РЭМ/ПЭМ ($\pm 10\%$)	Фазовый состав	$S_{уд}$, m^2/g ($\pm 5\%$)
НТ-0	$TiO_2 \cdot nH_2O$	H_2O , 250°С, 12ч	диаметр ~ 30 нм	анатаз	30
НТ-1	$TiO_2 \cdot nH_2O$	10 М NaOH 250°С, 12 ч	ширина ~ 50 – 300 нм длина ~ 0.5 – 15 мкм	$Na_2Ti_3O_7$ $Na_2Ti_9O_{19}$	16
НТ-2	$TiO_2 \cdot nH_2O$	10 М KOH 250°С, 12 ч	ширина ~ 10 нм длина ~ 100 – 200 нм	$K_2Ti_8O_{17}$	170

По данным РФА и ПЭМ, в ходе гидротермальной (ГТ) обработки в водной среде образовались частицы анатаза, средний размер которых ~30 нм (рис. 2).

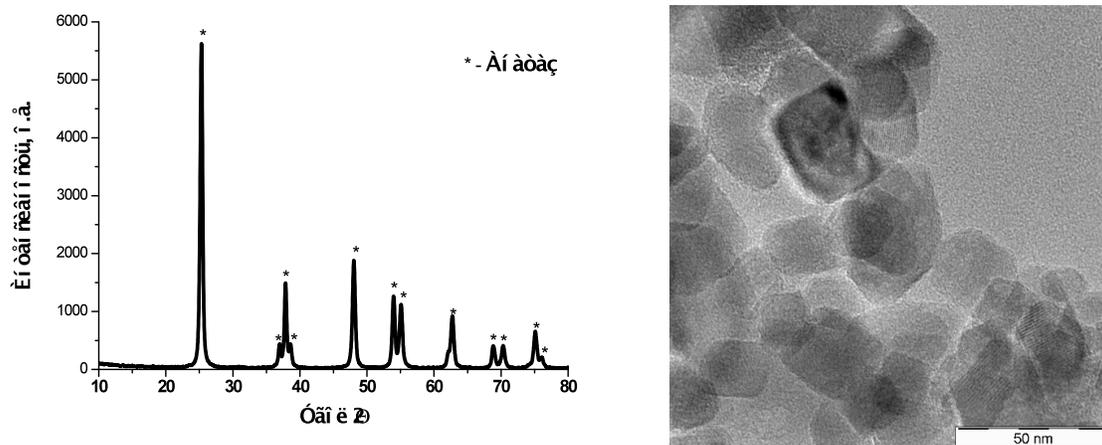


Рис. 2. Дифрактограмма и микрофотография (ПЭМ) образца НТ-0.

В то же время, ГТ-обработка в 10 М растворе NaOH (образец НТ-1) привела к образованию стержней титанатов натрия $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ (рис. 3). Рентгеноспектральный микроанализ образца НТ-1 показал среднее содержание титана и натрия $\sim 36,2$ и $\sim 12,7$ ат. %, соответственно, отношение Ti/Na составляет 2,85, что соответствует интервалу от 1.5 (для титаната $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) до 4,5 (для титаната $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$).

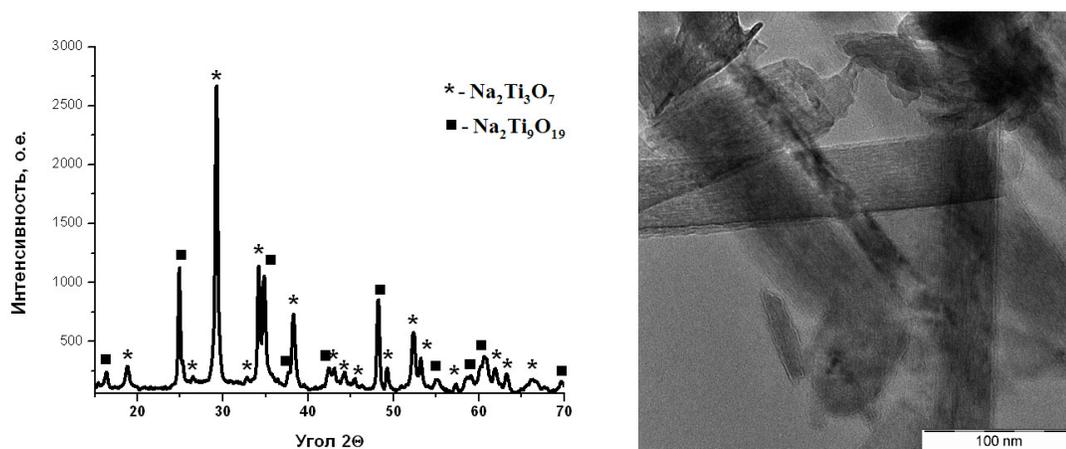


Рис. 3. Дифрактограмма и микрофотография (ПЭМ) образца НТ-1.

ГТ-обработка аморфного геля в 10 М КОН (образец НТ-2) приводит к образованию наностержней существенно меньшего размера (рис. 4), чем в случае образца НТ-1. При этом, по данным ПЭМ, имеет место довольно однородное распределение по размерам: ширина ~ 10 нм, длина $\sim 100 - 200$ нм. По данным РЭМ, стержни агломерированы. Согласно [9], существенное уменьшение размеров частиц слоистых титанатов приводит к значительному возрастанию площади удельной поверхности (табл.1) и, соответственно, к заметному увеличению фотокаталитической активности (табл.4). Согласно данным РФА, наностержни представляют собой фазу состава $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ и обладают слоистой структурой.

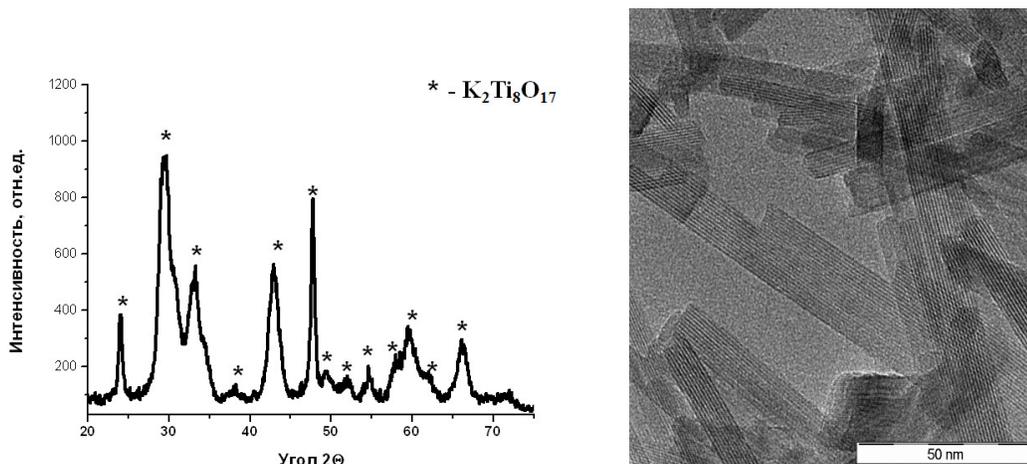


Рис. 4. Дифрактограмма и микрофотография (ПЭМ) образца НТ-2.

Для изучения полупроводниковых свойств синтезированных образцов НТ-0, НТ-1 и НТ-2 были исследованы спектры поглощения, из которых с помощью преобразования Кубелки-Мунка были вычислены значения ширины запрещенной зоны для каждого образца, которые составили 3.3, 3.7, 3.5 эВ, соответственно.

4.1.2 Синтез перовскитоподобного титаната натрия-неодима и исследование его фотокаталитических свойств

Для исследования материалов, фотоактивных в видимой области спектра был синтезирован слоистый перовскитоподобный титанат натрия-неодима.

По данным РФА (рис. 5), гидротермальная обработка смеси прекурсоров ($\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, NaOH) при 250°C в течение 12 ч приводит к образованию фазы $\text{Na}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{TiO}_3$ (образец Nd-Na-НТ). Согласно литературным данным [10], фаза $\text{Na}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{TiO}_3$ является промежуточным продуктом в ходе твердофазного синтеза фазы $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. В данной работе фаза $\text{Na}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{TiO}_3$ впервые получена гидротермальным методом. По данным РЭМ (рис. 5), образец Nd-Na-НТ представляет собой пластины, ширина и длина которых составляют 50-300 и 200-1000 нм, соответственно. Величина площади удельной поверхности образца составляет $\sim 44 \text{ м}^2/\text{г}$.

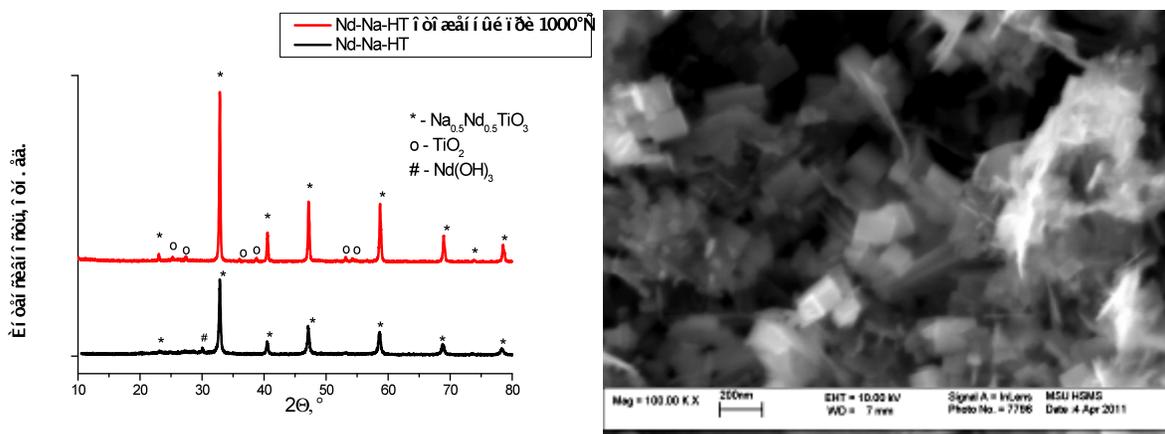


Рис. 5. Дифрактограмма и микрофотография (РЭМ) образца Nd-Na-НТ.

На рис. 6 представлен спектр поглощения образца Nd-Na-НТ в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, для сравнения пунктирной линией приведен спектр анатаза (образец НТ-0). Спектр поглощения образца включает полосу, соответствующую краю поглощения диоксида титана, и линейчатый спектр, характерный для ионов РЗЭ (III) в целом и для ионов Nd^{3+} в частности. Однозначное отнесение полос в спектрах поглощения соединений неодима (III) в значительной степени затруднено перекрыванием переходов, близких по энергиям. Особо примечательны переходы с поглощением двух фотонов, приводящие к так называемому «антистоксову» сдвигу в спектрах фотолюминесценции [11].

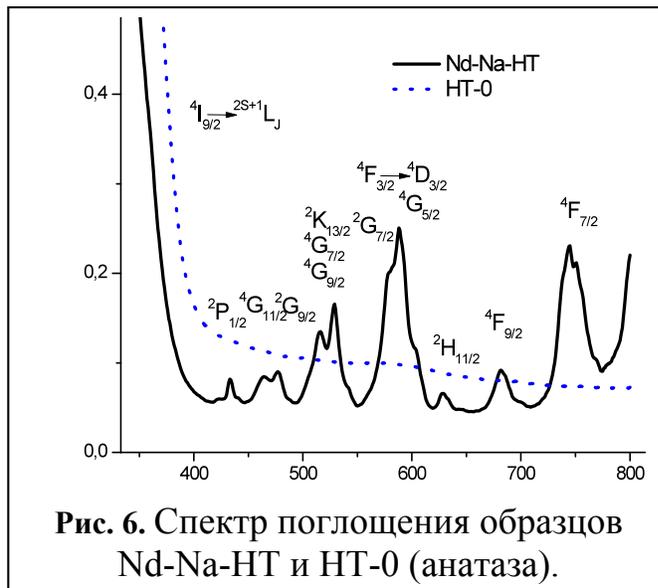


Рис. 6. Спектр поглощения образцов Nd-Na-НТ и НТ-0 (анатаза).

Фотокаталитические свойства полученного образца при облучении видимым светом исследовались на модельной реакции разложения метиленового синего (МС). Были проведены два типа исследований: исследование фотокаталитической активности при облучении в видимой области спектра и при облучении в видимой+УФ области спектра. Поскольку органические красители частично разлагаются под действием ультрафиолета, на источнике излучения был использован оптический фильтр, «отсекающий» жёсткий ультрафиолет ($\lambda < 320\text{nm}$). Кроме того для установления степени разложения МС под действием ближнего УФ был проведён эксперимент без добавления фотокатализатора. В табл. 2 представлены данные по скорости деградации метиленового синего (МС) с использованием исследуемого катализатора при облучении видимым и УФ излучением. В таблице также приведены данные для коммерческого препарата TiO_2 P25 Evonik Degussa, использовавшегося как образец сравнения.

Таблица 2. Фотокаталитические свойства образцов в реакции разложения метиленового синего под действием видимого и УФ излучения.

Образец	Разложение МС под действием УФ+видимого излучения (%/ч)	Разложение МС под действием видимого излучения (%/ч)
Nd-Na-НТ	36	22
TiO_2 P25	55	6

Несмотря на большую ширину запрещённой зоны, образец Nd-Na-НТ позволяет проводить фотокаталитическое разложение метиленового синего при облучении видимым светом гораздо эффективнее, чем TiO_2 P25 Evonik Degussa, который не поглощает в видимой области спектра.

4.1.3 Аэрогельные твердые растворы на основе диоксида титана, полученные сверхкритической сушкой геля

Фазовый состав и физико-химические свойства синтезированных аэрогельных твердых растворов представлены в табл. 3 и на рис. 7.

Таблица 3. Фазовый состав и физико-химические свойства синтезированных аэрогельных твердых растворов на основе TiO_2

Образец	Фазовый состав	Размер частиц (нм)	$S_{\text{уд}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$)	$V_{\text{пор}}$ ($\text{см}^3/\text{г}$)
0%Zn/ TiO_2	Анатаз	17	77	0,38
5%Zn/ TiO_2	Анатаз	13	92	0,57
10%Zn/ TiO_2	Анатаз	13	94	0,74

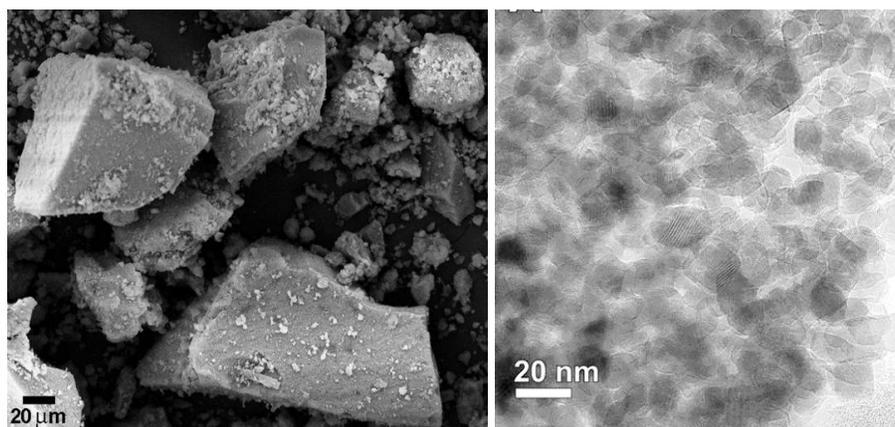


Рис. 7. Микрофотографии РЭМ (а) и ПЭМ (б) образца 5%Zn/ TiO_2 , полученного золь-гель методом с последующей сверхкритической сушкой.

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) образцов (5%Zn/ TiO_2 и 10%Zn/ TiO_2) подтвердил наличие в них цинка в количествах, хорошо согласующихся с начальными мольными отношениями титана и цинка в реактивах, взятых для синтеза алкогеля, а также гомогенность распределения Zn в полученных образцах. По данным РФА, сверхкритическая сушка в изопропанолу при температуре 250°C и давлении 10 МПа во всех случаях приводит к формированию нанокристаллического анатаза, табл. 3. После отжига образца при температуре 500°C в течение 10 часов (для удаления органических примесей) фазовый переход анатаза в рутил не наблюдается. По данным РФА, с увеличением содержания цинка в образцах происходит уменьшение размеров частиц. Следует отметить, что по данным РФА, во всех случаях были получены схожие рентгенограммы, не включающие пиков, отвечающих какой-либо цинксодержащей фазе. Несмотря на небольшие различия в параметрах ячейки, можно заметить, что с увеличением содержания цинка в образце параметр a незначительно увеличивается, а параметр c – уменьшается. Согласно данным КР-спектроскопии, для образцов 5%Zn/ TiO_2 и 10%Zn/ TiO_2 , не было обнаружено колебательных мод, соответствующих оксиду цинка, или какой-либо другой цинксодержащей фазе. Таким образом, на основании данных РФА, РСМА, КР-спектроскопии, можно утверждать, что аэрогельные

наноккомпозиты состава 5%Zn/TiO₂ и 10%Zn/TiO₂ представляют собой твердые растворы на основе анатаза.

Фотокаталитическая активность образца 10%Zn/TiO₂ в реакции деградации фенола в водном растворе при УФ-облучении оказалась на уровне коммерческого препарата TiO₂ P25 Evonik Degussa.

4.2. Фотокаталитические свойства диоксида титана и титанатов калия и натрия, полученных гидротермальным методом и методом сверхкритической сушки геля

Все синтезированные образцы были исследованы на установке, описанной в разделе 3.5 диссертации. Эксперимент проводили в три этапа. Результаты представлены в табл. 4. На первом этапе реакцию смесь, в которую входили 350 мг образца катализатора и 550 мл воды, облучали УФ лампой мощностью 350 Вт в течение часа. Скорость выделения водорода была относительно невысока и составила 7, 16, 28, 8, 15 и 3 мкл/мин*Г_{кат} для образцов Nd-Na-НТ, НТ-1, НТ-2, НТ-0, 10%Zn/TiO₂ и коммерческого препарата TiO₂ P25, соответственно. На втором этапе после выключения лампы к реакционной смеси добавляли 25 мл метанола, скорость выделения водорода при этом существенно возрастала. В этом случае метанол играет роль «жертвенного реагента», который позволяет увеличить скорость выделения водорода по сравнению с той скоростью, которая наблюдалась бы при разложении чистой воды. В его присутствии полуреакция выделения кислорода должна протекать в незначительной степени, поскольку процесс окисления спирта является более выгодным как с термодинамической, так и с кинетической точек зрения. Использование «жертвенного реагента» делает фотокаталитический эксперимент более чувствительным (скорость выделения водорода возрастает в 6 – 15 раз для первых четырех образцов в табл. 4 и лишь для двух последних изменяется мало), что позволяет сравнивать активности таких фотокатализаторов, которые не способны разлагать чистую воду с достаточной скоростью [7].

Добавление к системе Rh-сокатализатора на третьем этапе позволило еще больше увеличить скорость выделения водорода - до 230, 190, 2000, 88, 700 и 84 (мкл/(мин*Г_{кат})) для перечисленных образцов, соответственно.

Таким образом, металлический родий, образующийся на поверхности фотокатализаторов при УФ-облучении, является эффективным сокатализатором процесса выделения водорода из водно-метанольной смеси. При этом наибольший эффект увеличения скорости выделения водорода (до 2000 мкл/(мин*Г_{кат})) имеет место в случае образца НТ-2 (титанат калия), обладающего максимальной площадью удельной поверхности (170 м²/г). Можно предположить, что в этом случае роль Rh-сокатализатора заключается в формировании омического контакта с частицами титаната, что облегчает отток фотогенерированных электронов и способствует пространственному разделению зарядов. А наличие высокой удельной площади поверхности позволяет достичь максимального значения скорости выделения водорода.

Второй по величине эффект - (до 700 мкл/(мин*Г_{кат})) наблюдается в случае аэрогелевого твердого раствора на основе анатаза (образец 10%Zn/TiO₂),

обладающего большой по величине удельной площадью поверхности ($94 \text{ м}^2/\text{г}$). Допирование диоксида титана ионами Zn^{2+} влияет на рекомбинацию носителей заряда, и Zn^{2+} выступает как центр электрон-дырочной рекомбинации, что негативно сказывается на фотокаталитических свойствах на втором этапе (при добавлении только метанола), когда практически не наблюдается увеличения скорости выделения водорода по сравнению с первым этапом. Добавление Rh-сокатализатора позволяет сильно замедлить процесс рекомбинации [12], в результате чего на третьем этапе весьма существенно (в 35 раз по сравнению со вторым этапом) возрастает скорость выделения водорода.

Таблица 4. Результаты исследований фотокаталитической активности образцов Nd-Na-НТ, НТ-1, НТ-2, НТ-0, $10\%\text{Zn}/\text{TiO}_2$ и коммерческого препарата TiO_2 P25.

Образец	Скорость выделения H_2 , мкл/(мин* $\Gamma_{\text{кат}}$)			$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$
	I этап: 350 мг катализатора + 550 мл воды	II этап: +25 мл метанола	III этап: +0.5% Rh- сокатализатора	
Nd-Na-НТ	7	64	230	44
НТ-1	16	100	190	16
НТ-2	28	410	2000	170
НТ-0	8	75	88	30
$10\%\text{Zn}/\text{TiO}_2$	15	20	700	94
TiO_2 P25	3	5	84	50

Наименьшая для 6 исследованных образцов скорость выделения водорода на третьем этапе ($84 \text{ мкл}/(\text{мин}*\Gamma_{\text{кат}})$) зафиксирована для коммерческого препарата TiO_2 P25 Evonik Degussa (фазовый состав 75% анатаза и 25% рутила) с относительно небольшой величиной удельной площади поверхности ($50 \text{ м}^2/\text{г}$). В этом случае невысокая скорость выделения водорода на втором этапе (при добавлении только метанола), связана с рекомбинацией носителей заряда на границе частиц анатаза и рутила. Добавление сокатализатора облегчает отток фотогенерированных электронов и способствует пространственному разделению зарядов [12], однако достигаемая при этом абсолютная величина скорости выделения водорода невелика.

Таким образом, на величину скорости выделения водорода из водно-метанольной смеси существенное влияние оказывает целый ряд факторов (фазовый состав, размер наночастиц, удельная площадь поверхности и т.д.), что и отмечалось в научной литературе [13]. Однако в настоящей работе не обнаружено пропорциональной зависимости между фотокаталитической активностью нанопорошковых материалов на основе TiO_2 и удельной площадью поверхности (табл. 4) даже для трех образцов диоксида титана (образцы НТ-0, $10\%\text{Zn}/\text{TiO}_2$, TiO_2

P25), в которых основной фазой является анатаз, тогда как такая зависимость была отмечена в [7] для образцов слоистых титанатов, содержащих одинаковые щелочные металлы.

4.3. Наноматериалы на основе ZnO и TiO_2 , выращенные гидротермальной обработкой поверхности цинковой и титановой фольги, и их фотокаталитическая активность в реакции разложения воды

4.3.1 Наноматериалы на основе TiO_2 , полученные гидротермальной обработкой титановой фольги, и их фотокаталитические свойства

По данным РФА, в результате гидротермальной обработки титановой фольги в растворах 10 М NaOH и 10М KOH получены наностержни титаната натрия состава $Na_2Ti_3O_7$ и титаната калия состава $K_2Ti_8O_{17}$ на поверхности металлической подложки (образцы FHT-1 и FHT-2, соответственно).

Образец FHT-1 представляет собой выращенные перпендикулярно титановой подложке наностержни, диаметр которых составляет ~ 250 нм (рис. 8-а). Толщина пленки, образовавшейся на металлическом титане, составляет ~ 55 μm . Согласно данным РЭМ образца FHT-2 (рис. 8-б), на поверхности титановой подложки образовалась пленка толщиной ~ 105 μm из вискеров, диаметр которых составляет ~ 80 нм.

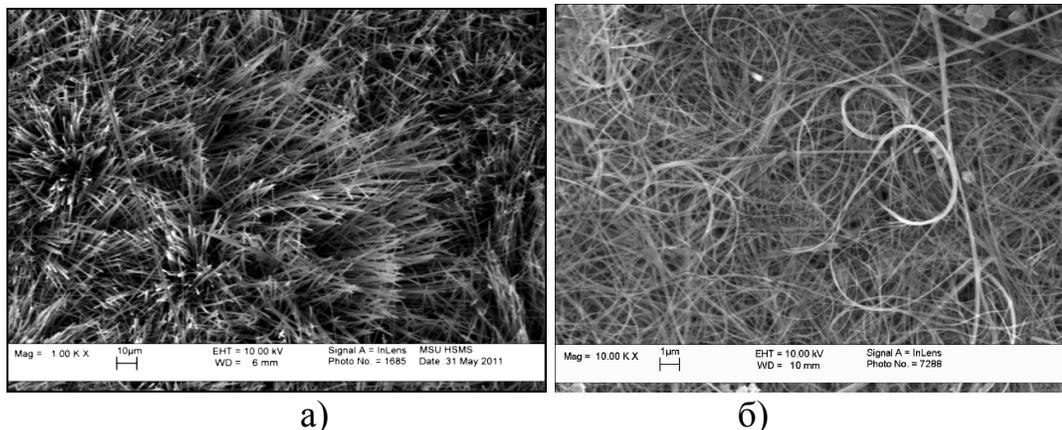


Рис.8. Микрофотографии образцов а) FHT-1 и б) FHT-2 .

Значения ШЗЗ полученных образцов, вычисленные из спектров диффузного отражения с помощью преобразований Кубелки-Мунка, составили 3.4 и 3,3 эВ для образцов FHT-1 и FHT-2, соответственно.

Фотоактивность образцов FHT-1 и FHT-2 исследовали с помощью 3-электродной ячейки, в которой один из электродов был изготовлен из этих образцов.

Как видно из графиков зависимости фототока от длины волны при различном приложенном напряжении при ультрафиолетовом облучении образцов FHT-1 (А) и FHT-2 (Б), величина фототока фактически не зависит от длины волны облучения (рис. 9). Сделано предположение, что толщина выращенных полупроводниковых слоев титаната натрия и титаната калия слишком велика (~ 55 μm и ~ 105 μm , соответственно), что не позволяет фотоиндуцированным электронам мигрировать к границе полупроводник/металл и генерировать фототок.

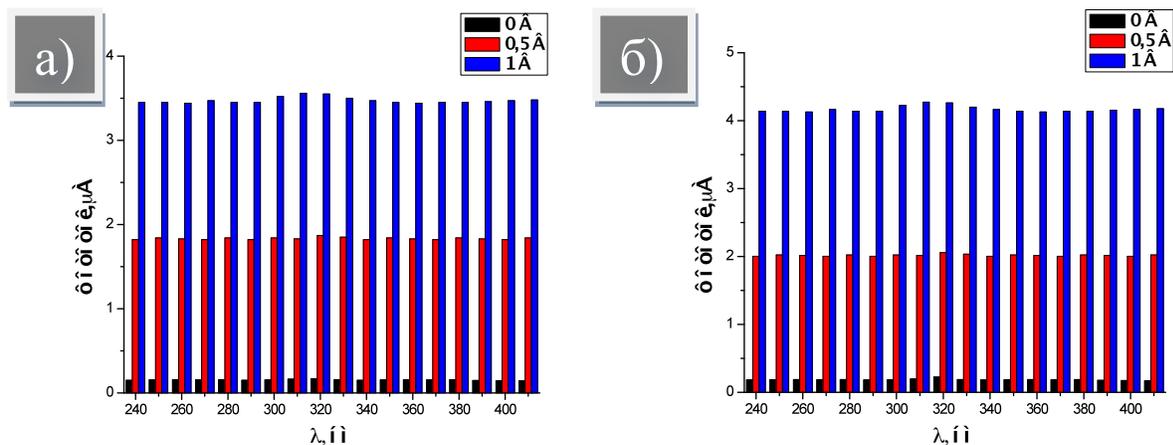


Рис.9. Зависимость фототока от длины волны при различном приложенном напряжении при ультрафиолетовом облучении образца FNT-1 (А) и FNT-2 (Б).

Большая экспериментальная работа по оптимизации толщины пленок титаната натрия и титаната калия на поверхности титановой фольги путем варьирования параметров гидротермальной обработки (температура, продолжительность, концентрация раствора NaOH и KOH) должна стать предметом дальнейших исследований.

4.3.2 Ориентированные наностержни ZnO на поверхности металлического цинка

По данным РФА, в результате гидротермальной обработки образцов в различных условиях (образцы ZnO1.1 ÷ ZnO1.10, табл. 5) во всех случаях на поверхности цинковой фольги образуется ориентированные наностержни оксида цинка. Стоит отметить, что соотношение интенсивности пика 002 к 100% пику 101 увеличивается с увеличением концентрации и достигает максимума при концентрации ЭДА 4.5 М (рис. 10), что, согласно [14], свидетельствует о том, что стержни имеют преимущественную ориентацию роста - перпендикулярно поверхности затравочной пластины. По данным РЭМ, гидротермальная обработка цинковой фольги во всех случаях приводит к образованию стержней оксида цинка с гексагональным сечением (табл. 5). Варьирование условий гидротермального синтеза позволило определить оптимальные параметры: 180°C; 6 ч; 4,5 М раствор этилендиамина (образец ZnO1.5, рис. 11).

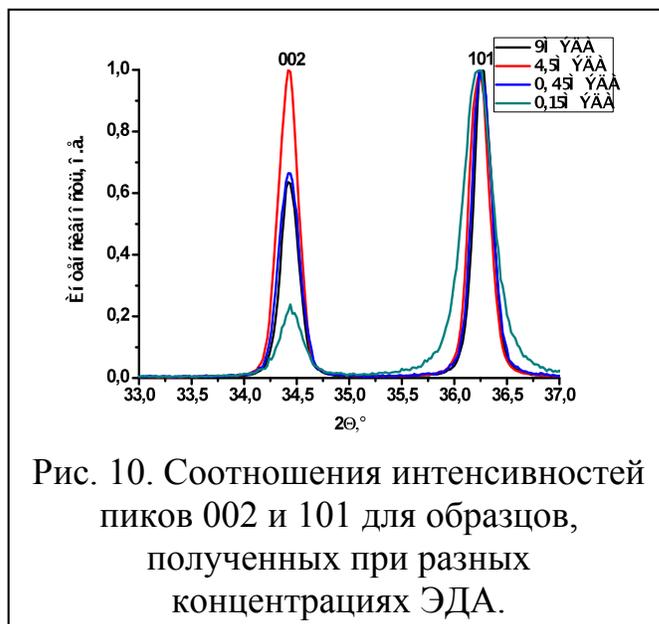


Рис. 10. Соотношения интенсивностей пиков 002 и 101 для образцов, полученных при разных концентрациях ЭДА.

Если цинковая фольга не была специально укрыта от конвекционных потоков, то ее текстура и зернистая структура слабо влияют на конечную морфологию оксидного слоя.

Таблица 5. Физико-химические свойства ориентированных пленок ZnO на поверхности металлического цинка.

Образец	Прекурсор	Условия синтеза	Размер частиц (РЭМ), ($\pm 10\%$)	Фазовый состав
ZnO1.1	Zn(фольга), ЭДА(9M)	220°C, 6 ч	диаметр ~1.2μм, длина ~10 μм	ZnO (Цинкит)
ZnO1.2	Zn(фольга), ЭДА(9M)	220°C, 3 ч	диаметр ~1.2μм, длина ~8 μм	ZnO (Цинкит)
ZnO1.3	Zn(фольга), ЭДА(4.5M)	220°C, 6 ч	диаметр ~1.4μм, длина ~10 μм	ZnO (Цинкит)
ZnO1.4	Zn(фольга), ЭДА(9M)	180°C, 6 ч	диаметр ~1μм, длина ~8 μм	ZnO (Цинкит)
ZnO1.5	Zn(фольга), ЭДА(4.5M)	180°C, 6 ч	диаметр ~1.2μм, длина ~10 μм	ZnO (Цинкит)
ZnO1.6	Zn(фольга), ЭДА(4.5M)	140°C, 6 ч	диаметр ~0.8μм, длина ~8 μм	ZnO (Цинкит)
ZnO1.7	Zn(фольга), ЭДА(0.45M)	180°C, 6 ч	диаметр ~1μм, длина ~15 μм	ZnO (Цинкит)
ZnO1.8	Zn(фольга), ЭДА(0.15M)	180°C, 6 ч	диаметр ~0.8μм, длина ~12 μм	ZnO (Цинкит)
ZnO1.9	Zn(фольга), H ₂ O	180°C, 6 ч	наностержни не образуются	ZnO (Цинкит)
ZnO1.10	Zn(фольга), ЭДА(4.5M)	25°C, 24 ч	диаметр ~50нм, длина ~500 нм	ZnO (Цинкит)

Однако даже в этом случае можно отметить существование областей размером несколько десятков микрон со стержнями, сильно различающимися как по средней ширине, так и по сонаправленности роста (рис. 12а). В случае специального укрытия фольги от конвекционных потоков (верхнюю поверхность подложки закрывали тефлоновой вставкой) наблюдается строго однонаправленный рост в пределах одного зерна (рис. 12 б).

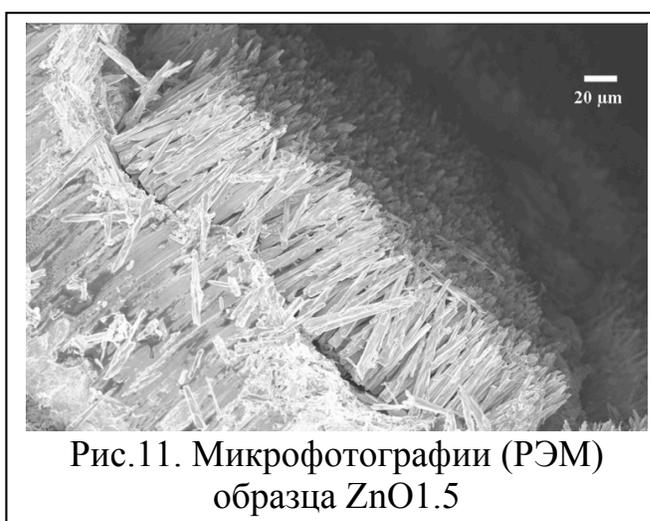


Рис.11. Микрофотографии (РЭМ) образца ZnO1.5

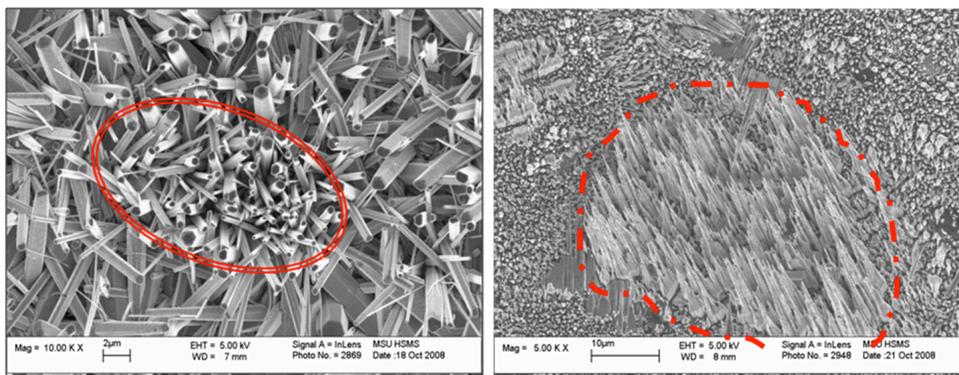


Рис. 12. Микрофотографии оксидных пленок, полученных в случае а) присутствия конвекционных потоков; б) изоляции подложки от конвекционных потоков.

4.3.3. Пленки нанокристаллического анатаза, закристаллизованные гидротермальной обработкой аморфного диоксида титана, полученного на поверхности металлического титана методом анодного окисления

Полученная по методике [15] исходная пленка анодного диоксида титана толщиной 22 мкм обладает достаточно узким распределением пор по размерам (рис. 13-а), и кроме того, поры упорядочены в гексагональные массивы (внутренней диаметр пор составляет 100 ± 5 нм, расстояние между центрами пор 120 ± 5 нм). Стоит отметить, что в результате анодирования на поверхности металлической подложки образуется аморфный диоксид титана.

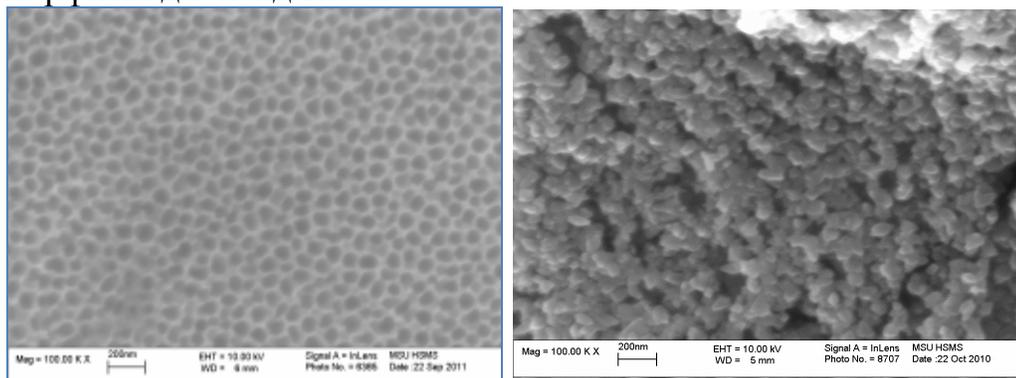


Рис. 13. Микрофотографии пленки исходного анодного диоксида титана (а) и перекристаллизованной пленки анатаза (б).

Согласно данным РФА, гидротермальная обработка (в воде при 250°C в течение 2 ч) первоначальной пленки аморфного диоксида титана приводит к перекристаллизации исходных трубок с образованием анатаза (образец FAnHT, рис. 13-б).

4.3.4. Фотоактивность пленок оксида цинка на поверхности металлического цинка и пленок нанокристаллического анатаза на поверхности титановой фольги

Фотоактивность пленочных образцов на основе оксида цинка и анатаза в реакции фотоэлектрохимического разложения воды исследовали с помощью 3-электродной ячейки. Во время облучения фотоиндуцированные электроны мигрируют с поверхности полупроводниковых частиц в металл и генерируют фототок.

Для исследования фотокаталитической активности использовали образец ZnO1.5 (табл. 5). Ширину запрещенной зоны (ШЗЗ) образца ZnO1.5 вычисляли из спектров диффузного отражения с помощью преобразования Кубелки-Мунка. Значение ШЗЗ оказалось равным ~3.1 эВ. Площадь поверхности пленки составила 0.4 см². Образец облучали в течение 5 секунд, затем на пять секунд лампу отключали, и так проводили несколько циклов, изменяя при этом длину волны от 240 нм до 410 нм с шагом 10 нм. Результаты записывали в виде графика функции тока от длины волны как без приложенного напряжения, так и с различным приложенным напряжением 0.5 В и 1 В. Максимальное значение фототока 4.63 μА (рис. 14-а) достигается при приложенном напряжении 1 В и длине волны 320 нм (мощность излучения - 0.6 мВт).

Для образца FAnHT с площадью поверхности пленки 0.4 см², полученного гидротермальной кристаллизацией аморфного анодного диоксида титана, максимальное значение фототока 7.21 μА (рис. 14-б) достигается при приложенном напряжении 1 В и длине волны 320 нм (мощность излучения - 0.6 мВт).

В табл. 6 представлены величины квантовой эффективности для обоих образцов: ZnO1.5 и FAnHT), рассчитанные по формуле:

$$\eta(\%) = ((1.23 - E) \cdot I \cdot 100\%) / P, \quad (1)$$

где I - плотность фототока (мА/см²), E - внешнее приложенное напряжение, P - мощность излучения.

Таблица 6. Квантовая эффективность образцов ZnO1.5 и FAnHT

Внешнее напряжение, В	Квантовая эффективность η , % (ZnO1.5)	Квантовая эффективность η , % (FAnHT)
0	0.07	0.19
0.5	0.44	0.79
1.0	0.18	0.27

Установлено, что величины квантовой эффективности максимальны при напряжении 0.50 В и составляют 0.44% и 0.79%, соответственно.

В среднем для пленок такого типа значения квантовой эффективности составляют 0.5-2% [16]. Рассчитанные по формуле (1) значения квантовой эффективности не являются точными. Они могут служить лишь оценкой нижней границы истинной квантовой эффективности, поскольку при расчете этих величин делалось допущение о том, что все кванты, достигшие поверхности полупроводника, с энергией больше, чем E_g, поглощаются фотокатализатором. Эффекты, связанные с рассеянием света и его неполным поглощением не учитывались, что должно было привести к занижению рассчитанных значений квантовой эффективности по сравнению с истинными. Таким образом, квантовая эффективность для образца нанокристаллического анатаза, полученного гидротермальной кристаллизацией аморфного анодного диоксида титана на подложке из металлического титана (образец FAnHT), при каждом из трех значений приложенного напряжения (0, 0.5 и 1.0 В) существенно превышает квантовую эффективность для образца из ориентированных наностержней ZnO на подложке из металлического цинка (образец ZnO1.5).

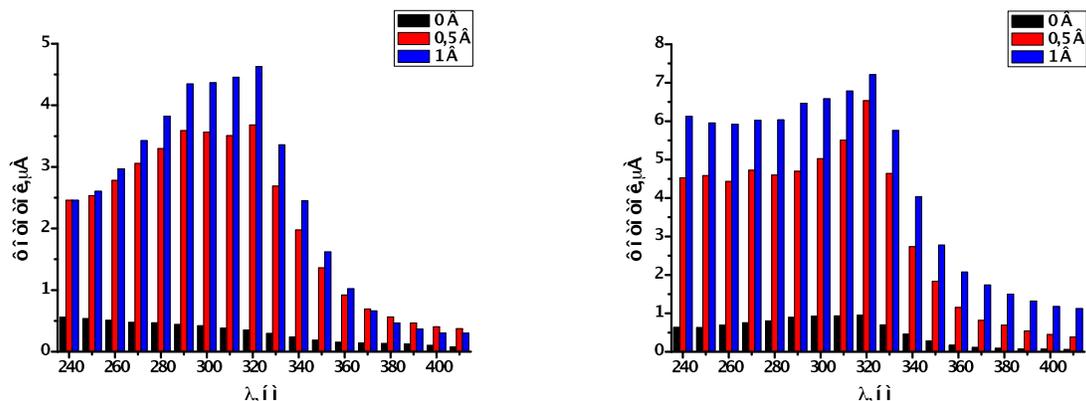


Рис. 14. Зависимости фототока от длины волны без приложенного напряжения и с различным приложенным напряжением 0.5 В, 1.0 В для образцов: а) ZnO1.5; и б) FAnHT, соответственно.

Высокие электрохимические характеристики в реакции фотоэлектрохимического разложения воды для образца нанокристаллического анатаза на подложке из металлического титана (образец FAnHT), открывают перспективы его практического применения.

5. ВЫВОДЫ:

1. Гидротермальным методом и золь-гель методом с последующей сверхкритической сушкой геля целенаправленно синтезированы порошковые наноматериалы (аэрогель на основе анатаза, слоистые титанаты натрия, калия, неодима), изучены их физико-химические свойства и впервые показано, что они имеют высокую фотокаталитическую активность в реакции разложения воды при УФ-облучении.

2. Впервые установлено, что реакция разложения метиленового синего в водном растворе на образце $\text{Na}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{TiO}_3$, синтезированном гидротермальным методом, протекает с заметной скоростью при облучении видимым светом.

3. Показано, что добавление к реакционной системе небольших количеств метанола и одновременно родиевого сокатализатора приводит к многократному возрастанию скорости выделения водорода при УФ-облучении для каждого из шести исследованных нанопорошков на основе диоксида титана. Наибольших значений скорость выделения водорода достигает в случае образца титаната калия $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ (до 2000 мкл/мин*г) и в случае аэрогелевого твердого раствора на основе анатаза, содержащего 10 атомных % Zn (до 700 мкл/(мин*г_{кат})). Предложены объяснения наличия столь значительного положительного эффекта, связанного, в том числе, с высокими значениями удельной площади поверхности образцов (до 170 м²/г).

4. Установлено, что при гидротермальном синтезе ориентированных наностержней ZnO на подложке металлического цинка при концентрации водного раствора этилендиамина 4,5 М синтезированы образцы с минимальной разориентацией наностержней ZnO (образец ZnO1.5). Впервые показано, что при максимальном ограничении конвекционных потоков направление роста

наностержней ZnO определяется текстурой зерен фольги металлического цинка. Установлено, что для электрода, изготовленного из образца ZnO_{1.5}, квантовая эффективность максимальна при напряжении 0.50 В и составляет $\eta = 0.44\%$.

5. Впервые разработана методика и получены пленки нанокристаллического анатаза гидротермальной обработкой аморфного диоксида титана, выращенного методом анодного окисления на поверхности титановой фольги. Установлено, что изготовленные из этого материала электроды имеют высокие значения квантовой эффективности в процессе фотоэлектрохимического разложения воды (при напряжении 0.50 В ее максимальная величина составляет $\eta = 0.79$).

Список цитируемой литературы:

1. L. Zang. Energy Efficiency and Renewable Energy Through Nanotechnology. Springer. 2011.
2. A. Fujishima, K. Honda. Electrochemical Photolysis of Water at A Semiconductor Electrode // Nature. 1972. V.238. N.5358. P. 37-45.
3. K. Iwashina, A. Kudo. Rh-Doped SrTiO₃ Photocatalyst Electrode Showing Cathodic Photocurrent for Water Splitting under Visible-Light Irradiation // Journal of the American Chemical Society. 2011. V.133. P. 13272.
4. Коленько Ю. В. Синтез нанокристаллических материалов на основе диоксида титана с использованием гидротермальных и сверхкритических растворов. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. 2004.
5. R. Yerga, C. Galvan, F. Valle. Water Splitting on Semiconductor Catalysts under Visible-Light Irradiation // ChemSusChem. 2009. V. 2. P. 471.
6. S. Chan, M. Barteau. Preparation of highly uniform Ag/TiO₂ and Au/TiO₂ supported nanoparticle catalysts by photodeposition // Langmuir. 2005. V. 21. P. 5588.
7. И.А. Родионов, О.И. Силуков, И.А. Зверева. Исследование фотокаталитической активности слоистых оксидов ANdTiO₄ (A= Na, Li, H). // Журнал общей химии. 2012. №4. С. 548-551.
8. V. Subramanian, E. Wolf, P. Kamat. Catalysis with TiO₂/gold nanocomposites. Effect of metal particle size on the Fermi level equilibration // Journal of the American Chemical Society. 2004. V. 126. P. 4943.
9. T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas. Photo-electrochemical properties of the TiO₂-Pt system in aqueous solutions // International Journal of hydrogen Energy, 2002, V. 27, P.19.
10. I.A. Zvereva, A.M. Sankovich, A.B. Missyul, V.L. Ugolkov. Mechanism of formation of the complex oxide Na₂Nd₂Ti₃O₁₀ // Glass Physics and Chemistry. 2010. V. 36. P. 209.
11. V. Marques, L. Cavalcante, J. Sczancoski, E. Paris. Synthesis of (Ca,Nd)TiO₃ powders by complex polymerization, Rietveld refinement and optical properties // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2009. V. 74. P. 1050.
12. G. Busser, B. Mei, M. Muhler. Optimising the deposition of hydrogen evolution sites on suspended semiconductor particles using on-line photocatalytic reforming of aqueous methanol solutions // ChemSusChem. 2013. in press.

13. W. Luo, R. Li; X. Chen. Host-Sensitized Luminescence of Nd^{3+} and Sm^{3+} Ions Incorporated in Anatase Titania Nanocrystals // Journal of Physical Chemistry C. 2009. 113. P. 8772.

14. J. Lee, K. Park, M. Kang, I. Parl. ZnO nanomaterials synthesized from thermal evaporation of ball-milled ZnO powders // Journal of Crystal Growth. 2003. V. 254. P. 423.

15. D. Petukhov, A. Eliseev, I. Kolesnik, K. Napolskii. Formation mechanism and packing options in tubular anodic titania films // Microporous and Mesoporous Materials. 2008. V.114. P. 71.

16. M.D. Hernandez, F. Fresno. Development of alternative photocatalysts to TiO_2 : Challenges and opportunities // Energy & Environmental Science, 2009, V. 2, P.1231.

Основное содержание диссертации изложено в публикациях:

Статьи в реферируемых научных журналах:

1. Y.V. Kolen'ko, K.A. Kovnir, A. I. Gavrilov, A.V. Garshev, P. E. Meskin, B. R. Churagulov, M. Bouchard, C. Colbeau-Justin, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, M. Yoshimura. Structural, Textural, and Electronic Properties of a Nanosized Mesoporous $\text{Zn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ Solid Solution Prepared by a Supercritical Drying Route // Journal of Physical Chemistry B. 2005. V. 109. P. 20303.

2. Y.V. Kolen'ko, K.A. Kovnir, A.I. Gavrilov, A.V. Garshev, J. Frantti, O. I. Lebedev, B.R. Churagulov, G. Van Tendeloo, M. Yoshimura. Hydrothermal Synthesis and Characterization of Nanorods of Various Titanates and Titanium Dioxide // Journal of Physical Chemistry B. 2006. V. 110. P. 4030.

3. А.И.Гаврилов, А.Н.Баранов, Б.Р.Чурагулов, Ю.Д.Третьяков. Получение ориентированных наностержней оксида цинка на подложках из металлического цинка гидротермальной обработкой // Доклады Академии Наук. Химия. 2010. Т. 432. №4. С. 486.

4. А.И. Гаврилов, А.Н. Баранов, Б.Р. Чурагулов, Б.П.Михайлов. Получение гидротермальным методом массивов ориентированных наностержней оксида цинка на подложках из металлического цинка, допированного алюминием и сурьмой // Наносистемы: физика, химия, математика. 2012. Т. 3. № 2. с. 90.

5. А.И.Гаврилов, О.О.Капитанова, А.Н.Баранов, Б.Р.Чурагулов. Особенности гидротермального синтеза ориентированных наностержней оксида цинка на подложке из металлического цинка // Журнал неорганической химии 2012. Т. 57. № 9. С. 1264.

6. А. И. Гаврилов, И.А.Родионов, И.А.Зверева, Б. Р. Чурагулов, Ю.Д.Третьяков. Гидротермальный синтез наноструктур на основе диоксида титана для фотокаталитического разложения воды // Доклады Академии Наук. Химия. 2012. Т. 444. № 5. С. 510.

Тезисы докладов на Всероссийских и Международных научных конференциях:

1. Y.V. Kolen'ko, A.I. Gavrilov, B.R. Churagulov, K.A. Kovnir, M. Yoshimura. Supercritical Drying Synthesis, Structural, and Electronic Properties of a Novel

Mesoporous Zn/TiO₂ Nanocomposite // 4th International Conference on Materials Processing for Properties and Performance. Ibaraki, Japan. 30 November – 2 December 2005. Book of Proceedings. Book of Proceedings. V. 4. P. 176-178.

2. A.I. Gavrilov, Y.V. Kolen'ko, K.A. Kovnir, A.V. Garshev, B.R.Churagulov. Synthesis by a Hydrothermal Route and Characterization of Nanorods Based on Titanium Dioxide // Joint Eighth International Symposium on Hydrothermal Reactions and Seventh International Conference on Solvo-Thermal Reactions. 5-9 August 2006. Sendai, Japan. Book of Abstracts. P. 122.

3. А.И. Гаврилов, Ю.В. Коленко, Гидротермальный синтез и исследование наноструктур на основе диоксида титана // VI Международный семинар «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении. Астрахань, Россия. 22-25 ноября 2006 года. Сборник тезисов докладов. С. 85.

4. А.И. Гаврилов, Ю.В. Коленко, К.А. Ковнир, А.В. Гаршев, Б.Р. Чурагулов. Гидротермальный синтез и исследование наноструктур на основе диоксида титана // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. 23-28 сентября 2007. Москва, Россия. Сборник тезисов докладов. С. 697.

5. A.I. Gavrilov, A.S. Shaporev, B.R. Churagulov, V.K. Ivanov. Comparative heat flux calorimetry study of nanocrystalline ZnO and TiO₂ formation during hydrothermal synthesis // XVII International Conference on chemical thermodynamics in Russia. 29 June – 3 July 2009. Kazan, Russia. Book of Abstracts. P. 387.

6. А.И. Гаврилов. Гидротермальный синтез квазиодномерных наноструктур ZnO на подложках из металлического цинка // Второй международный конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий. 6-8 октября 2009. Москва, Россия. Сборник тезисов докладов. С. 27- 29.

7. А.И. Гаврилов. Синтез ориентированных наноструктур ZnO методами мягкой химии // Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2010». Фундаментальное материаловедение и наноматериалы. 14-17 апреля 2010. Москва, Россия. Сборник тезисов докладов. С. 31.

8. A.I. Gavrilov, A.N. Baranov, B.R. Churagulov. Hydrothermal synthesis of ZnO nanorod arrays on zinc foils for hydrogen generation from water splitting // E-MRS-2010. Spring Meeting. 7-10 June 2010. Strasbourg, France. Book of Abstracts. P. 70.

9. А.И. Гаврилов, А.Д. Алексашкин, И.А. Родионов, И.А. Зверева, Б.Р. Чурагулов. Синтез наноструктур на основе диоксида титана для фотоэлектрохимического разложения воды // Четвертая всероссийская конференция по наноматериалам “Нано-2011”. 1-3 марта 2011. Москва, Россия. Сборник тезисов докладов. С. 45.

10. А.И. Гаврилов, Д.И. Петухов, Д.Ю. Охапкина, Б.Р. Чурагулов. Фотоэлектрохимическое разложение воды на наноструктурах на основе диоксида титана // Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2011». Фундаментальное материаловедение и наноматериалы. 11 - 15 апреля 2011. Москва, Россия. Сборник тезисов докладов. С. 30.

11. A.I. Gavrilov, A.A. Alexashkin, D.I. Petukhov, B.R. Churagulov. Hydrothermal synthesis of TiO₂-based nanoparticles for hydrogen generation via water splitting // E-MRS 2011. Spring Meeting. 9-13 May 2011. Nice, France. Book of Abstracts. P. 11.

12. A.I. Gavrilov, D.Yu. Okhapkina, D.I. Petukhov, B.R. Churagulov. Synthesis of TiO₂ – based nanoparticles for hydrogen generation via water splitting // Четвертый международный конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий. 26-28 октября 2011. Москва, Россия. Сборник тезисов докладов. С. 17.

13. Д.Ю.Охапкина, Н.А. Белич, А.И.Гаврилов. Фоторазложение воды на полупроводниковых материалах на основе диоксида титана // XI-конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения». 11-13 ноября 2011. Звенигород, Россия. Сборник тезисов докладов. С. 41.

14. A.I. Gavrilov, D.Yu. Okhapkina, D.I. Petukhov, B.R. Churagulov. Titania-based nanoparticles for hydrogen generation via water splitting // The International Conference on Nanostructured Systems for Solar Fuel Production. 1-3 March. Majorca, Spain. Book of Abstracts. P. 12.

15. Н.А. Белич, А.И. Гаврилов. Синтез и исследование сложных оксидных систем Na₂O·Nd₂O₃·TiO₂ для фотокаталитического разложения воды // Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2012». Фундаментальное материаловедение и наноматериалы. Москва. МГУ. Россия. 9-14 апреля 2012. Сборник тезисов докладов. С. 12.

16. Д.Ю. Гаврилова, А.И. Гаврилов, Б.Р. Чурагулов. Синтез наноматериалов на основе TiO₂ для фотоэлектрохимического разложения воды // Всероссийская конференция “Функциональные материалы и высокочистые вещества”. 29 мая-1 июня 2012. Москва. Россия. Сборник тезисов докладов. С. 141.

Благодарности

Автор выражает благодарность и признательность академику Ю.Д. Третьякову за проявленный интерес, внимание к работе и ценные обсуждения результатов.

Автор работы выражает глубокую благодарность своему научному руководителю д.х.н., проф. Б.Р. Чурагулову. Особую благодарность автор выражает научному руководителю курсовой работы по неорганической химии к.х.н. Коленько Ю.В. Автор искренне признателен д.х.н. Иванову В.К. и к.х.н. А.Н. Баранову за многочисленные полезные советы и помощь при обсуждении результатов.

Благодарность автор выражает коллективу лаборатории неорганического материаловедения кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ. Автор благодарит педагогический коллектив ФНМ МГУ за прочные знания, полученные за годы учебы. Автор благодарит асп. ФНМ Петухова Д.И., сотрудников Рурского университета г. Бохум Кирилла Слиозберга и Бастиана Май, к.х.н. Санкт-Петербургского университета Радионова И.А., аспирантку ФНМ Меледину М.А., аспиранта ФНМ Шестакова М. В.