

На правах рукописи

Ульянова Екатерина Сергеевна

**СТРУКТУРНЫЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ФОТОАКТИВНЫХ КОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ АНАТАЗ/БРУКИТНОЙ МАТРИЦЫ**

Специальность 1.4.4 Физическая химия
(химические науки)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2025

Работа выполнена в лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: **Шалаева Елизавета Викторовна**
доктор химических наук, старший научный сотрудник,
Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт химии твердого тела Уральского
отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург),
ведущий научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Цыбуля Сергей Васильевич**
доктор физико-математических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки «Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского
отделения Российской академии наук» (г. Новосибирск),
главный научный сотрудник

Дунюшкина Лилия Адиевна
доктор химических наук, Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки Институт
высокотемпературной электрохимии Уральского
отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург),
ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт неорганической химии им. А.В.
Николаева Сибирского отделения Российской академии
наук (г. Новосибирск)

Защита состоится «23» апреля 2025 года в 10 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.1.149.01 (Д 004.004.01) на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН) по адресу: 620077, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91, Зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения РАН и на сайте ИХТТ УрО РАН: <http://www.ihim.uran.ru>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук

 Л.А. Пасечник

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Последние полвека внимание исследователей привлечено к широкозонному полупроводнику диоксиду титана (TiO_2), как перспективному фотокатализатору для очистки воды от органических загрязнителей [1]. Кроме того, водород, как источник топлива, может быть получен при фотоэлектрохимической реакции расщепления воды с TiO_2 в качестве фотоанода [2]. Практический и научный интерес к этим процессам связан с необходимостью решения экологических и энергосберегающих проблем.

Высокая химическая стабильность, отсутствие токсичности и высокая удельная поверхность делают нанокристаллический TiO_2 привлекательным фотоактивным материалом. Однако фотоактивность данного соединения ограничена УФ областью. Следующим недостатком TiO_2 является быстрая рекомбинация фотоиндуцированной пары электрон-дырка. Перечисленные недостатки TiO_2 сужают область его применения и инициируют работы по их преодолению.

Основная стратегия подавления рекомбинации фотогенерированных носителей – это их пространственное разделение, что реализуется, например, в композитах, обеспечивающих формирование полупроводниковых гетероструктур II типа. Гетероструктура содержит контактирующие два полупроводника, и положение зоны проводимости и валентной зоны одного по электрохимической шкале выше, чем у второго, что способствует переносу электронов и дырок в противоположных направлениях [3]. Эффективность гетеропереходов зависит от структуры интерфейса.

Разрабатывается несколько вариантов гетероструктур II типа на основе TiO_2 . Первый вариант, фотоматериалы, содержащие два или более полиморфа TiO_2 с межкристаллитными границами анатаз/рутил, брукит/анатаз или брукит/анатаз/рутил [4]. Наиболее перспективными считаются материалы с брукитной компонентой, благодаря наличию в бруките глубоких ловушек, предпочтительных для фотокаталитических реакций [3, 5]. Второй вариант, это гетероструктуры, содержащие какой-либо полиморф TiO_2 и узкощелевой полупроводник с меньшей шириной запрещенной зоны и более высокой энергией дна зоны проводимости, чем TiO_2 [3, 6-8]. В качестве узкощелевой компоненты композитов могут выступать, например, сульфиды, в том числе сульфид кадмия, или добавки углерода.

В последние годы сделан следующий шаг в разработке композитных фотоматериалов со свойствами гетероструктур II типа, это создание трехфазных композитов, содержащих до двух полиморфов TiO_2 и узкощелевой полупроводник. Для этого используются, в основном, многоступенчатые, энергоемкие методы синтеза, включающие различные вариации золь-гель и гидротермального методов. Для создания трехфазных композитов, содержащих анатаз/брукитную матрицу и добавки (CdS и углерод), есть необходимость развития одностадийных, менее энергоемких

методик типа *in situ*, когда добавка (или источник добавки) вносится в процессе синтеза диоксида титана, что способствует формированию межфазных границ. С этой точки зрения наиболее перспективными для создания подобных трехфазных композитов с анатаз/брукитной матрицей являются золь-гель метод и низкотемпературный воздушный термолиз прекурсоров титана. В процессе синтеза этими методами протекает фазовое превращение аморфный \rightarrow нанокристаллический TiO_2 , и есть вероятность реализации превращения аморфный $\text{TiO}_2 \rightarrow$ анатаз/брукит. Работ по этой группе композитов с CdS и углеродной компонентой ограниченное количество. Есть единичные работы по синтезу золь-гель методом фотоактивных композитов TiO_2/CdS с анатаз/брукитной матрицей, исследованных рентгенографически [9], а о создании композитов TiO_2/C с анатаз/брукитной матрицей методом низкотемпературного термолиза нет данных. Для композитов TiO_2/CdS и TiO_2/C при получении их одностадийными методами золь-гель и термолизом прекурсоров титана есть целый ряд нерешенных вопросов: 1. Возможно ли в продуктах синтеза превращение аморфный $\text{TiO}_2 \rightarrow$ анатаз/брукит, и как влияет добавка (CdS и C) на это превращение? 2. Формируются ли в этих композитах гетероструктуры, и как влияет добавка на их формирование? 3. Влияние добавки на фотолюминесцентные и фотоэлектрохимические свойства.

Целью работы является разработка композитов TiO_2/CdS и TiO_2/C на основе анатаз/ брукитной матрицы для фотокатализа и фотоэлектролиза.

В соответствии с целью работы поставлены следующие **задачи**:

– Изучить структурно-фазовые превращения, особенности микро- и наноструктуры TiO_2 и TiO_2/CdS с анатаз/брукитной матрицей, синтезированных золь-гель методом с низкотемпературным старением геля. Установить механизм образования гетероструктур в TiO_2/CdS .

– Определить влияние условий термолиза и углеродсодержащей компоненты на структурно-фазовые соотношения и характеристики гетероструктур в композитах TiO_2/C .

– Установить корреляции структурных, фотолюминесцентных и фотоэлектрохимическими свойств композитов TiO_2/CdS , TiO_2/C и TiO_2 .

Научная новизна

1. Показано, что золь-гель композиты TiO_2/CdS с содержанием CdS не более 7–9% при низкотемпературном старении геля, как и золь-гель TiO_2 образцы, с ростом времени старения испытывают превращение из рентгено-аморфного в нанокристаллическое состояние анатаз/брукит с высоким содержанием брукита. Кинетика превращений в обеих системах близка.

2. Впервые установлено, что для композитов TiO_2/CdS фазовое превращение аморфное \rightarrow брукит предпочтительно протекает около наночастиц CdS при кристаллизации аморфного геля в анатаз/брукитную структуру. Выяснен механизм, связанный с понижением термодинамической стабильности частиц $\text{TiO}_2@\text{CdS}$ в ряду аморфный $\text{TiO}_2 >$ брукит $>$ анатаз.

3. Обнаружено, что продукт воздушного термолиза гликолята титана на низкотемпературных стадиях (300–400° С) имеет композитную структуру TiO_2/C с матрицей аморфное/брукит/анатаз и с полимероподобной углеродной компонентой. Наибольшую долю брукита содержит продукт при температуре термолиза 350 °С, для которой максимальны скорость и тепловой эффект термолиза.

4. Методами РФА, HRTEM и КР-спектроскопии выявлено влияние свободного углерода на содержание брукита в TiO_2/C композитах. С ростом концентрации углерода (более 1.5–2 мас.%) превращение аморфное→брукит подавляется в большей степени, чем для анатаза. Предложен механизм подавления, связанный с повышенной стабильностью пары брукит/углерод из-за высокой поверхностной энергии нанокристаллитов брукита.

5. HRTEM-методом в богатой брукитом кристаллической матрице обнаружены гетеропереходы с межкристаллитными границами, способствующие сепарации фотогенерированных носителей: 1) анатаз/брукит в золь-гель TiO_2 , 2) CdS /брукит/анатаз, CdS /брукит в композитах TiO_2/CdS , 3) аморфный углерод/брукит/анатаз в композитах TiO_2/C .

6. Воздушным термолизом гликолята титана получен композит TiO_2/C с высокой, до 30 %, эффективностью конверсии фотонов в ток фотоэлектрохимической ячейки, двух-кратно превышающей эффективность коммерческого порошка P25 Degussa. Рост эффективности достигнут при повышении степени кристалличности и содержания брукита и коррелирует с падением рекомбинационной фотолюминесценции.

Теоретическая и практическая значимость

1. Экспериментально установлен предпочтительный характер локального фазового превращения аморфное → брукит в окрестности иммобилизованных частиц CdS и факт формирования гетероструктур, способствующих сепарации фотогенерированных носителей, CdS /брукит и CdS /брукит/анатаз в композите TiO_2/CdS , синтезированном золь-гель методом.

2. Установлен механизм формирования гетероструктур, связанный с понижением термодинамической стабильности композитных частиц $\text{TiO}_2@ \text{CdS}$ в ряду аморфный TiO_2 >брукит>анатаз.

3. Показано образование богатой брукитом нанокристаллической матрицы анатаз/брукит в композите TiO_2/C , синтезированном методом воздушного низкотемпературного термолиза гликолята титана и содержащем гетероструктуры углерод/брукит/анатаз.

4. Разработаны схемы синтеза методом низкотемпературного термолиза композитов TiO_2/C с анатаз/брукитной матрицей, демонстрирующих высокие значения эффективности преобразования фотонов в ток электрохимической ячейки (до 30%). Полученные значения двухкратно превышают таковые для коммерческого порошка P25 Degussa и сопоставимы с эффективностью конверсии для допированных нанотрубок TiO_2 , выращенных сложными синтетическими методиками.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты сравнительных структурно-спектроскопических исследований фазового состава и кинетики превращений в золь-гель образцах TiO_2 и TiO_2/CdS с матрицей аморфное/анатаз/брукит в зависимости от времени низкотемпературного старения геля.

2. Данные HRTEM-анализа и термодинамическая модель локального окружения наночастиц CdS и локальных фазовых превращений в состаренных золь-гель композитах TiO_2/CdS с матрицей аморфное/анатаз/брукит.

3. Результаты структурно-спектроскопических и ТГ-ДТА исследований продуктов воздушного термолиза гликолята титана и температурные режимы образования композитов TiO_2/C с матрицей аморфное/брукит/анатаз. Схемы синтеза композитов TiO_2/C , богатых брукитом, с варьируемой степенью кристалличности.

4. Результаты РФА, HRTEM, КР-спектроскопии TiO_2/C композитов и механизм влияния повышенного содержания свободного углерода на предпочтительное подавление превращения аморфное \rightarrow брукит.

5. Данные HRTEM-анализа о формировании гетеропереходов с межкристаллитными границами в богатых брукитом кристаллических матрицах в немодифицированном золь-гель TiO_2 , в композитах TiO_2/CdS и TiO_2/C . Корреляция роста степени кристалличности и образования гетероструктур с падением рекомбинационной фотолюминесценции.

6. Результаты измерений эффективности преобразования фотонов в ток фотоэлектрохимической ячейки для золь-гель TiO_2 образцов и композитов TiO_2/C . Рост значений эффективности от 1.5% до 30% с ростом степени кристалличности и содержания брукита в композитах TiO_2/C .

Личный вклад автора. Автором проведен синтез порошков TiO_2 золь-гель методом и композитов TiO_2/C методом воздушного термолиза, для образцов TiO_2 , TiO_2/C выполнены исследования методом КР-спектроскопии, отработана регистрация фотолюминесценции на КР-спектрах, проведены измерения фототока и расчет спектров эффективности конверсии фотонов в ток электрохимической ячейки, а также измерения импеданс-спектров в электрохимической ячейке для фотолиза воды. Для образцов TiO_2 , TiO_2/CdS , TiO_2/C автор выполнил моделирование и анализ рентгенофазовых спектров с использованием PCW-пакета, КР-спектров в программе PeakFit, высокоразрешающих электронно-микроскопических изображений и картин электронной дифракции с использованием программ Digital Micrography и SARin.Crystallography 3.1. С участием автора были отработаны методики приготовления фотоанодов для изучения фотоактивности и измерения импеданса в оригинальной электрохимической трех-электродной ячейке. Отдельные экспериментальные исследования и расчеты методом молекулярной динамики проведены соавторами опубликованных статей.

Постановка задач исследования, выбор методов исследования, обсуждение полученных результатов и подготовка статей по теме исследования осуществлялись совместно с научным руководителем.

Достоверность результатов и апробация работы. Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведении работ, применении комплекса современных структурных и спектроскопических методик исследования, воспроизводимостью результатов и согласием с результатами теоретических расчетов.

Основные результаты докладывались на следующих конференциях: XXVIII Российская молодёжная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2018); 5-th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level”, (Москва, 2018); X международная научная конференция “Кинетика и механизм кристаллизации, кристаллизация и материалы нового поколения” Школа-конференция молодых ученых (Суздаль 2018); XXIX Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященная 150-летию Периодической таблицы химических элементов (Екатеринбург, 2019); VII Международная молодежная научная конференция, посвященная 100-летию Уральского федерального университета (Екатеринбург, 2020); VIII Международная молодежная научная конференция (Екатеринбург, 2021); 7-ой Урало-Сибирский семинар «Спектроскопия комбинационного рассеяния света» (Екатеринбург, 2021); XI Международная молодежная конференция. Физика. Технологии. Инновации ФТИ – 2024 (Екатеринбург, 2024); XIII Всероссийской конференции с международным участием «Химия твёрдого тела и функциональные материалы – 2024», (Санкт-Петербург, 2024).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых журналах и 11 работ в трудах научных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 128 страницах, содержит 69 рисунков, 2 схемы, 10 таблиц. Работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитируемой литературы (137 наименований). Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки в Институте химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН) в рамках бюджетной тематики «Теоретические и экспериментальные основы разработки новых функциональных материалов и перспективных технологий (АААА-А19-119031890025-9, 124020600024–5)». Финансовая поддержка работы была оказана проектом РНФ 17-79-20165 (руководитель проекта А.С. Ворох) «Разработка фотоактивного многоспектрального материала на основе оксидов и квантовых точек сульфидов металлов для задач катализа и электрогенерации в солнечных элементах третьего поколения» – раздел 3.2 «Структурно-спектроскопические и люминесцентные свойства TiO_2/CdS ».

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи работы, показана научная новизна и научно-практическая значимость, представлены положения, выносимые на защиту, личный вклад автора и апробация работы.

Первая глава посвящена литературному обзору физико-химических свойств наноразмерного диоксида титана и композитов на основе полиморфов TiO_2 , в том числе с анатаз/брукитной матрицей, а также композитов TiO_2 с узкощелевыми полупроводниками (C, CdS). В частности, подробно изложены современные данные о спектроскопических свойствах, электронной структуре, фотокаталитических и фотоэлектрохимических свойствах, особенностях фотолюминесценции полиморфов TiO_2 . Рассмотрены основные типы гетероструктур II рода на основе двух (или трех) полиморфов TiO_2 и их композитов с узкощелевыми полупроводниками, способствующих улучшению сепарации фотогенерированных носителей. Приведены имеющиеся данные о трехфазных композитах TiO_2/CdS , TiO_2/C с анатаз/брукитной матрицей и сделаны выводы о нерешенных задачах для этого класса фотоактивных материалов. В заключении обоснованы цели и задачи диссертационной работы.

Во второй главе описаны методы синтеза TiO_2 и композитов TiO_2/CdS , TiO_2/C , методы их исследования, методики обработки экспериментальных данных.

Синтез исследуемых соединений. 1) TiO_2 и композиты TiO_2/CdS получены золь-гель методом со стадией низкотемпературного старения геля ($\sim 90^\circ\text{C}$) и использованием прекурсора *n*-бутоксид титана (IV) $\text{Ti}(\text{OBu})_4$. Допирование TiO_2 коллоидным раствором сульфида кадмия осуществлялось методом прямого гидролиза «*in situ*». Отжиг образцов проводился при температурах 120°C , 350°C , 400°C , 450°C , 550°C на воздухе и в кислороде. 2) Композиты TiO_2/C получены низкотемпературным термолизом (300°C , 350°C , 380°C , 400°C , 450°C) гликолята титана $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$ сферической морфологии на воздухе в течении 1–2 часов.

Структурно-фазовый и морфологический анализ. Рентгенограммы записаны на дифрактометре MAXima-X XRD-7000 (Shimadzu), фазовый анализ и структурные свойства определены полнопрофильным анализом в пакете PCW 2.4. Для исследования локальной структуры применялись просвечивающая электронная микроскопия и метод комбинационного рассеяния. Изображения HRTEM и дифракционные картины электронов были получены на микроскопах JEM-2100 и JEM-200 CX и обработаны с использованием программных пакетов CaRIne Crystallography 4.0. и Digital Micrograph. Спектры КР и фотолюминесцентные спектры (ФЛ) получены на спектрометрах Horiba LabRAM HR800 и InVia Reflex и проанализированы методом многопиковой гауссовой аппроксимации в программе «Peakfit v 4.11». Морфология образца исследована методом сканирующей электронной

микроскопии (СЭМ) на микроскопе JEOL JSM 6390 LA при ускоряющих напряжениях 10 и 15 кВ.

Инфракрасные спектры образцов регистрировали на ИК-фурье-спектрометре Vertex 80 (Bruker, Германия) с использованием MVP-Pro ATR Accessory с кристаллом алмаза (Harrick, США) в интервале $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

Оптические свойства образцов исследовали методом спектроскопии диффузного отражения. Измерения проводили на спектрофотометре UV-3600 (“Shimadzu”, Япония) в диапазоне длин волн $250\text{--}700\text{ нм}$ с использованием BaSO_4 в качестве стандарта.

Фотолюминесценция (ФЛ). Для оценки излучательной рекомбинации в образцах были получены спектры ФЛ методом синхронной регистрации с помощью монохроматора МДР-204 («ЛОМО-Фотоника», Россия) и счетчика фотонов на базе фотоумножителя P928. В качестве внешнего источника возбуждения использовалась ксеноновая лампа GLORIA – X500A.

Термогравиметрический и термический анализ гликолятного прекурсора титана проводился на калориметрической установке Setsys Evolution 1750 при нагревании на воздухе со скоростью $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Элементный анализ на свободный и общий углерод в продукте термоллиза проведен с помощью газоанализатора METAVAC-CS-30.

Удельная площадь поверхности образцов определялась методом БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера) на микрокристаллическом анализаторе Gemini VII 2390.

Потенциал разомкнутой цепи. Тип проводимости и потенциал плоской зоны композитов были определены измерением потенциала разомкнутой цепи в темноте и при освещении. Измерения выполнены на потенциостате П-45Х («Электрохимические приборы», Россия) в трехэлектродной ячейке.

Спектроскопия конверсии падающего фотона в ток электрохимической ячейки. Фотоэлектрохимические свойства синтезированных композитов были протестированы с использованием спектроскопии преобразования падающего фотона в ток (IPCE – incident-photon-to-current-efficiency). Измерения проведены на установке SCS10-PEC (Zolix Instruments Co, Китай). Фотоаноды были приготовлены нанесением на проводящее стекло ИТО смеси образцов (TiO_2/C или TiO_2) со связующей компонентой PVDF (рис. 1).

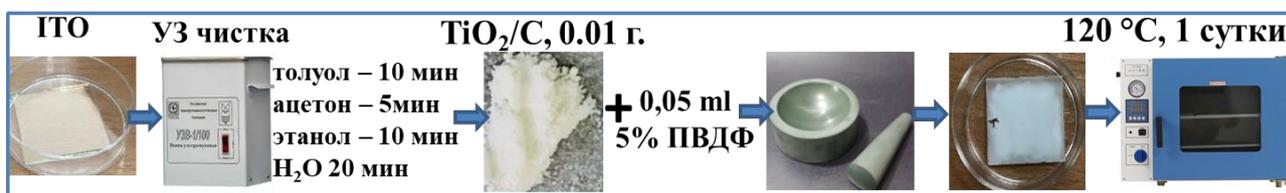


Рисунок 1 – Схема приготовления фотоанода из композитов TiO_2/C для измерения эффективности конверсии падающего фотона в ток

Определение удельного тока обмена фотоактивной добавки. Фотостимулированный электролиз воды реализован в оригинальной запатентованной трех-электродной электрохимической ячейке со щелочным

электролитом (KOH 1 моль) и рабочим идеально-поляризуемым (никелевым) электродом с фотоактивной добавкой [10]. Измерения спектров импеданса электрохимической ячейки выполнены на приборе Z-350 (Elins, Россия) в диапазоне частот от 0.1 Гц до 10 КГц с сигналом возбуждения 20 мВ.

В главе 3.1 представлены структурно-фазовые и спектроскопические характеристики порошков TiO_2 , синтезированных золь-гель методом со стадией низкотемпературного старения геля при варьировании времени старения, pH среды и соотношения реагентов, а также температур последующих отжигов на воздухе и кислороде. Выявлены корреляции структурных характеристик TiO_2 золь-гель порошков с их фотолюминесцентными и фотоэлектрохимическими свойствами.

Рентгенофазовым анализом, электронной дифракцией, HRTEM-методом и КР-спектроскопией (рисунки 2-3) показано, что рост времени старения геля (0, 1, 4 ч) при температуре кипения смеси является решающим фактором для превращения рентгеноаморфный $\text{TiO}_2 \rightarrow$ нанокристаллический TiO_2 с анатаз/брукитной матрицей, обогащенной брукитом (до 33 %). По HRTEM данным степень кристалличности достигает 95% для времени старения 4 ч.

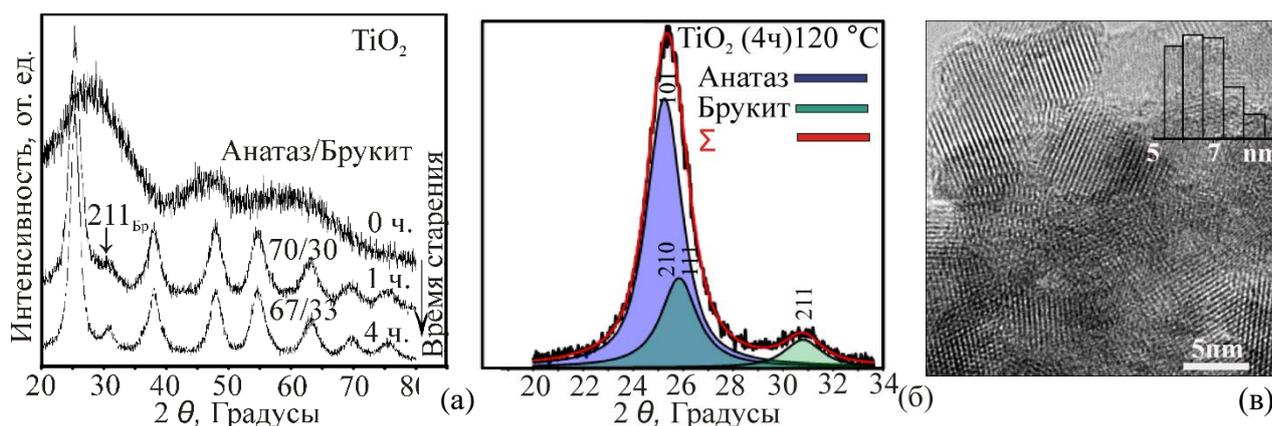


Рисунок 2 – Рентгенограммы образцов TiO_2 , полученных с различным временем старения геля (а). Рентгенограмма с разложением для двухфазной модели (анатаз/брукит) (б) и HRTEM изображение (в) TiO_2 с 4 ч старения

Для выяснения влияния содержания и структурного совершенства брукита на ФЛ и фотоэлектрохимические свойства были проведены дополнительные отжиги в кислороде для образцов, синтезированных при 0 и 4 ч времени старения, и получены две серии образцов с содержанием брукита ~3 % и не менее 20% соответственно (рис. 3а). Структурное совершенство фаз оценивалось по полуширине и позиции пиков наиболее информативных мод брукита ($152 \text{ см}^{-1} - A_{1g}$ и $323 \text{ см}^{-1} - B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$) и анатаза ($144 \text{ см}^{-1} - E_g$) с использованием многопикового разложения КР-спектров (рис. 3б–г).

На рисунке 4а приведены ФЛ спектры, возбужденные лазером 532 нм, для серии золь-гель образцов TiO_2 (4 ч), богатых брукитом. Интенсивная ФЛ в видимой области при возбуждении лазером с энергией меньшей, чем

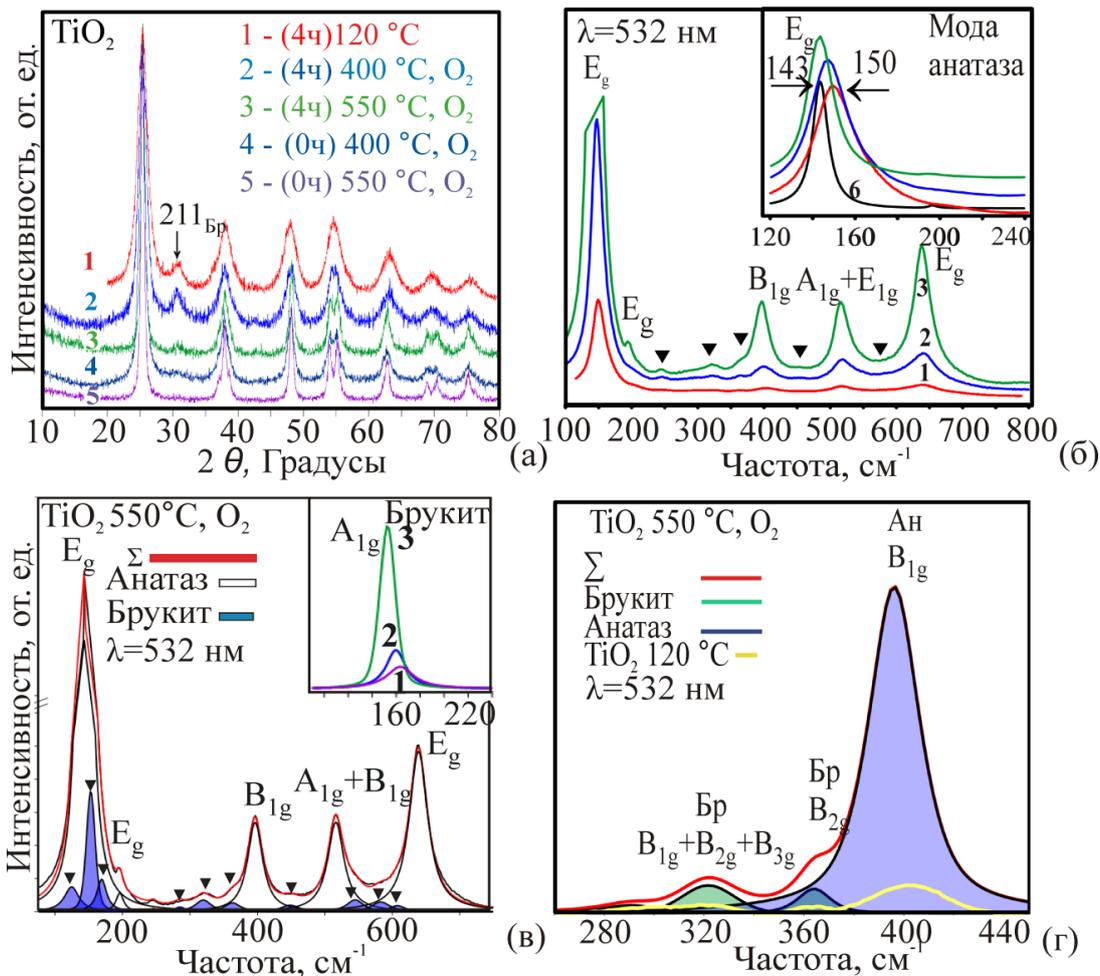


Рисунок 3 – Рентгенограммы (а) и КР-спектры (б-в) образцов TiO₂ со структурой анатаз/брукит, полученных со временами старения 0 и 4 ч и отжигами в кислороде. Позиции мод брукита указаны треугольниками. (г) – спектр микрокристаллического TiO₂

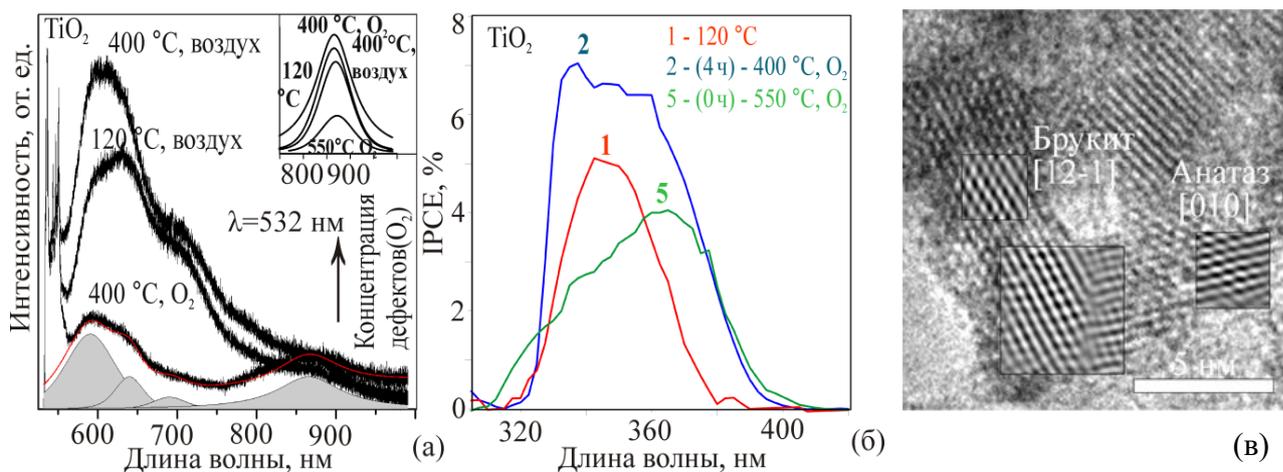


Рисунок 4 – Спектры ФЛ (а) и эффективности конверсии (IPCE, %) (б) порошков TiO₂. HRTEM-изображение гетероперехода брукит/анатаз в порошке TiO₂ (4 ч.), обогащённом брукитом (в)

ширина запрещенной зоны, указывает на высокую концентрацию поверхностных дефектов (кислородные вакансии, Ti^{3+} и гидроксильные группы) в анатазе, связанных с глубокими и неглубокими ловушками [11]. Отжиг в атмосфере кислорода при 400–550 °С ведет к падению концентрации дефектов и росту структурного совершенства обеих фаз, что обнаруживается в сужении и сдвигу пиков в область меньших частот, приближающихся к значениям стехиометрических микрокристаллических фаз (рис. 3б–г). Происходит падение рекомбинационной ФЛ в видимой области и ожидаемое подрастание ФЛ в НИР области 800–900 нм (рис. 4а), характерное для глубоких ловушек брукита [3]. Наблюдаемое поведение ФЛ должно способствовать улучшению сепарации фотогенерированных носителей [12], а, следовательно, и повышению эффективности конверсии энергии падающего фотона в ток электрохимической ячейки.

Фотоэлектрохимический тест показал, что максимальным значением эффективности конверсии обладает образец с наибольшим содержанием брукита и высокой степенью кристалличности (рис. 4б). Образец, содержащий только фазу анатаза, демонстрирует наименьшие значения эффективности. Для образцов, богатых по брукиту, HRTEM-методом обнаружены гетероструктуры анатаз/брукит с четкой межкристаллитной границей, способствующие сепарации фотогенерированных носителей и улучшающие электронный транспорт (рис. 4в).

Глава 3.2. Композиты TiO_2/CdS синтезированы по той же методике, что и немодифицированный TiO_2 , золь-гель методом из алкоксида титана и водного коллоидного раствора CdS с различным временем старения геля (1, 3, 4 часа) при температуре кипения смеси. Анализ рентгенограмм указывает,

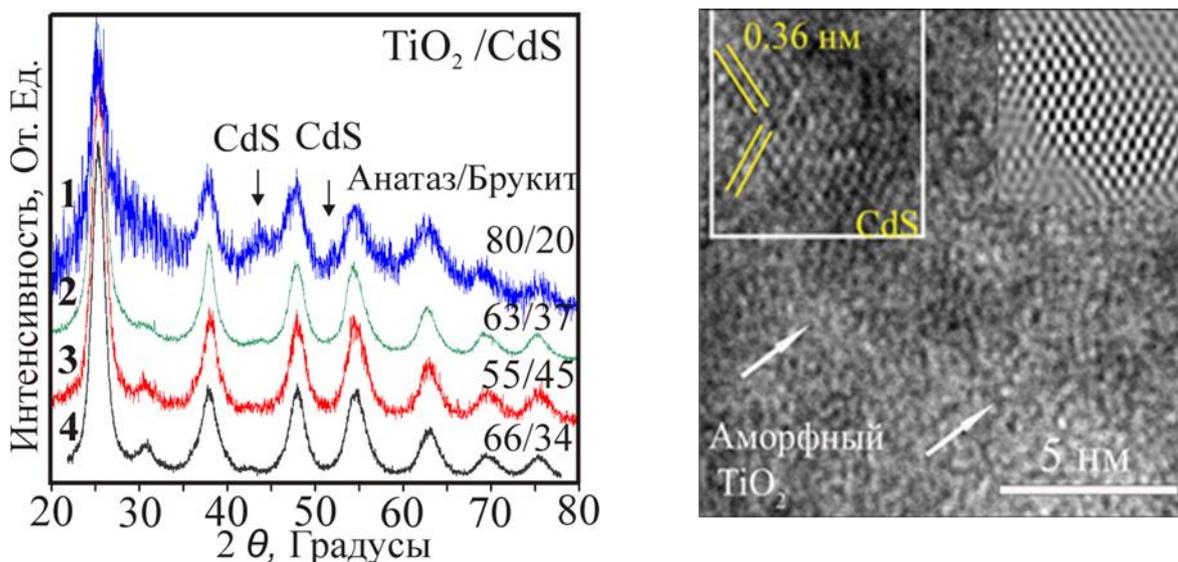


Рисунок 5 – Рентгенограммы порошков TiO_2/CdS , полученных при времени старения 1 ч (1), 3 ч (2) и 4 ч (3), 4 – золь-гель TiO_2 , 4 ч) (а). HRTEM-изображение частицы CdS с осью зоны [001] в матрице TiO_2 (1 ч), богатой аморфной компонентой (б)

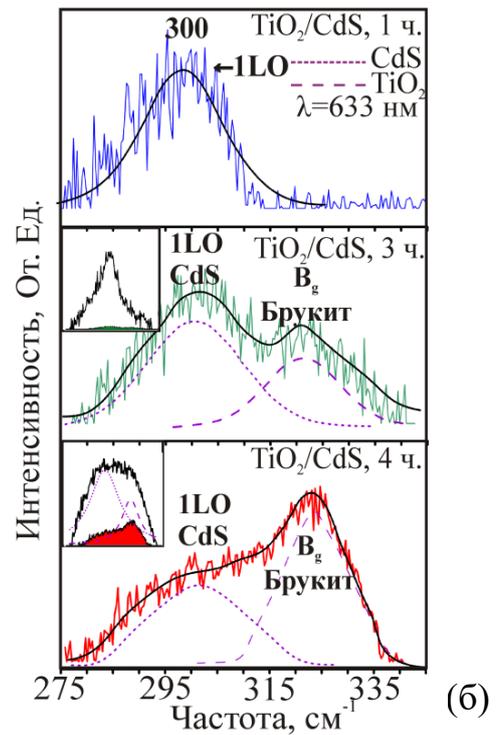
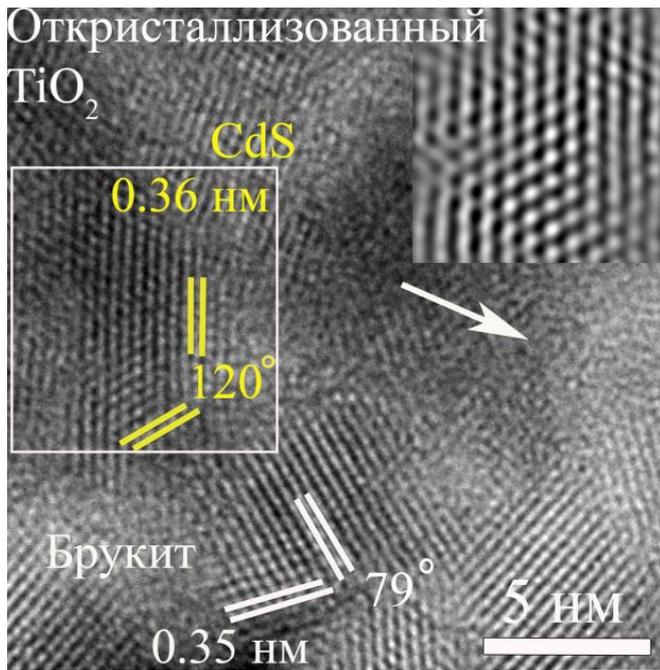


Рисунок 6 – HRTEM-изображение наночастицы CdS в анатаз/брукитной матрице TiO_2/CdS (4ч) (а). Пики обертона CdS 1LO (301 см^{-1}) и мод брукита B_{1g} , B_{2g} , B_{3g} (322 см^{-1}) на КР-спектрах TiO_2/CdS композитов; на вставке спектр с $\lambda=514 \text{ нм}$ (б)

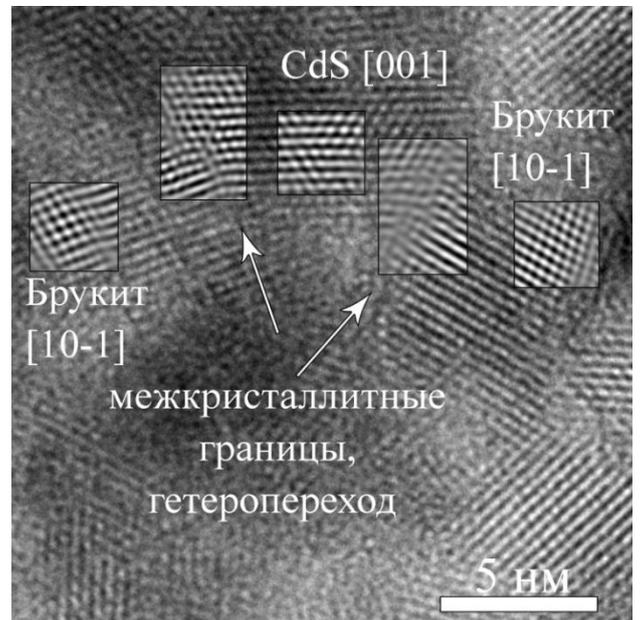
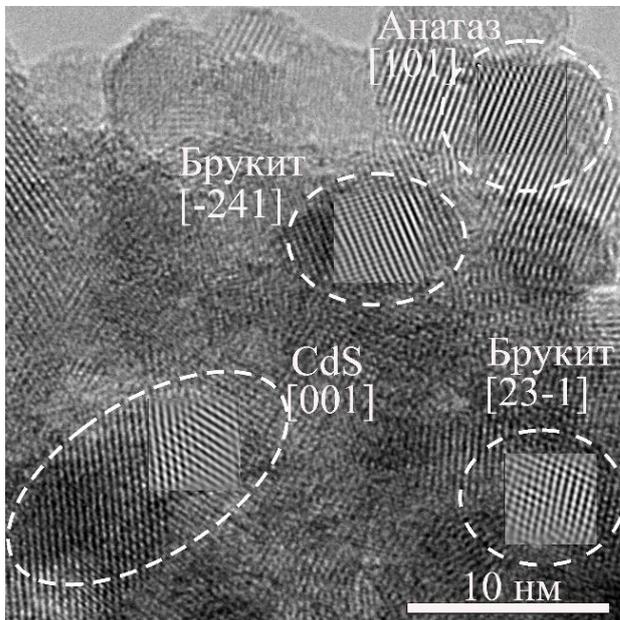


Рисунок 7 – HRTEM-изображения локального окружения частиц CdS и гетеропереходов CdS/брукит/анатаз и CdS/брукит в композитах с высокой (а) и средней степенью кристалличности (б)

что для композитов TiO_2/CdS (CdS не более 9–7 мол.%), рост времени термического старения геля приводит к фазовому превращению диоксидной матрицы из аморфного состояния в нанокристаллическое состояние с анатаз/брукитной структурой, брукита до 45 % (рис. 5а). Кинетика превращения в композитах близка к кинетике превращений в немодифицированном золь-гель TiO_2 .

Обработка HRTEM изображений наночастиц и резонансная КР-спектроскопия установили, что иммобилизация наночастиц CdS происходит для всех композитов независимо от степени кристалличности матрицы диоксида титана (рис. 5б, 6). Частицы CdS имеют гексагональную структуру, что подтверждено FFT (быстрое Фурье преобразование) картинками и расчетными изображениями.

Для композитов с различной степенью кристалличности матрицы исследовано протекание локальных фазовых превращений аморфное \rightarrow анатаз и аморфное \rightarrow брукит в окрестности наночастиц CdS и образование гетероструктур. Анализ предпочтительного окружения частиц CdS проведен на HRTEM-изображениях кристаллитов, проявляющих как минимум две системы плоскостей, так называемые “crossed lattice fringe” изображения. Полученная статистика для всех обнаруженных ориентаций кристаллитов TiO_2 обрабатывалась с учетом вероятности наблюдения плоскостей решетки кристаллитов брукита и анатаза по методике [13]. Установлено, что предпочтительным окружением для наночастиц CdS является брукит в полностью и частично закристаллизованной матрице анатаз/брукит (рис. 6а,7) и аморфный диоксид титана в матрице, богатой аморфной фазой (рис. 5б). Наряду с гетероструктурами CdS /брукит в композитах с хорошо закристаллизованной матрицей наблюдаются тройные гетероструктуры CdS /брукит/анатаз (рис. 7а).

Предпочтительное окружение рассматривается как результат снижения термодинамической стабильности композитных частиц TiO_2/CdS в ряду аморфный $\text{TiO}_2 >$ брукит $>$ анатаз, что подтверждено теоретическими расчетами методом молекулярной динамики (МД). В таблице 1 представлены результаты МД расчета, из которых следует, что энергия композитных частиц «ядро-оболочка» $\text{CdS}@/\text{TiO}_2$ в указанном ряду снижается, а снижение происходит благодаря уменьшению вклада энергии поверхностного взаимодействия.

Таблица 1 – Энергии (E) композитной наночастицы $\text{CdS}@/\text{TiO}_2$ «ядро-оболочка» и энергии когезии ΔE , отнесенные к числу поверхностных атомов, либо к площади поверхности раздела

TiO ₂ фаза	ΔE		
	CdS@TiO ₂	eV/CdS-поверхностный атом	кДж/м ²
Аморфное	-12.1478	-3.0480	-0.5654
Брукит	-12.1403	-1.5022	-0.2787
Анатаз	-12.1239	-1.3937	-0.2585

ФЛ-свойства композитов TiO_2/CdS были исследованы в зависимости от времени старения, проведено также сравнение фотолюминесцентных свойств композитов, TiO_2 золь-гель образцов и CdS коагулированных порошков. С ростом времени старения и степени кристалличности идет падение видимой ФЛ в композитах и, прежде всего, ФЛ-вкладов для TiO_2 , связанных с рекомбинацией фотовозбужденных электронов на структурных дефектах / ловушках (рис. 8). Следовательно, для композитов TiO_2/CdS , в которых обнаружено большое количество двойных CdS /брукит и тройных CdS /брукит/анатаз гетероструктур, действительно имеет место улучшение сепарации фотогенерированных носителей и снижение рекомбинационной ФЛ. Учитывая, что существует обратная корреляция между фотокаталитической активностью и ФЛ для материалов на основе TiO_2 [12], можно прогнозировать максимальную фотокаталитическую активностью для композитов, полученных при длительных временах старения. Этот прогноз

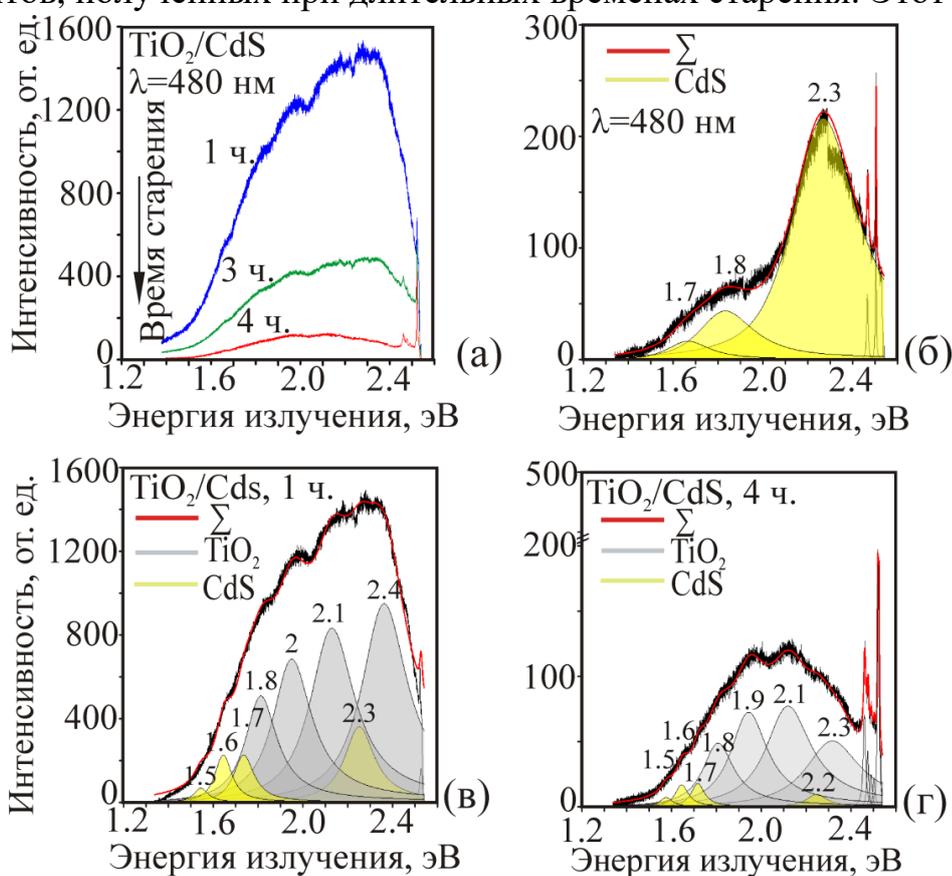


Рисунок 8 – Спектры ФЛ композитов TiO_2/CdS со временем старения 1 ч, 3 ч и 4 ч (а). ФЛ спектр CdS (б). Разложение ФЛ-спектров композитов с наименьшим и наибольшим временем старения (в) и (г)

хорошо согласуется с данными по каталитической активности композитов TiO_2/CdS при фотоокислении гидрохинона, полученными в работе [9].

Глава 3.3. В этом разделе представлены результаты исследования твердофазных продуктов термоллиза гликолята титана на воздухе, а также их термической стабильности на воздухе и в гелии. Цель – выяснить влияние углеродной компоненты на структурные характеристики TiO_2 матрицы.

Установлены корреляции структурных, оптических, фотолюминесцентных и фотоэлектрохимических свойств.

Температура воздушного термолиза варьировалась от 300 °С до 400 °С. Выбранный интервал включает температуру разложения гликолята титана [14], а верхняя температура диапазона и длительность отжига 2 часа обеспечивают, согласно работе [15], кристалличность, близкую к 100%. С применением XRD, КР-спектроскопии, HRTEM-метода было установлено, что структурно-фазовая трансформация аморфное состояние-нанокристаллическое начинается при температурах воздушного термолиза выше 300 °С в диапазоне температур от 350 °С – 400 °С. Продукт термолиза — это композит TiO_2/C , для которого оксидная составляющая имеет фазовый состав аморфное/брукит/анатаз (рис. 9, 10), и такую композитную структуру имеют агрегаты сферической морфологии, наследованной от прекурсора (вставка, рис. 9б). Выше 400 °С начинаются превращения анатаз→рутил, брукит→рутил. Наличие свободного углерода доказано КР-спектроскопией и методом химического анализа. КР-спектры композитов TiO_2/C , помимо мод диоксида титана, демонстрируют моды углерод-содержащей компоненты, отнесенные к разупорядоченному или полимер-подобному углероду, также выявлены карбоксильные и карбонильные группы [16] (рис.10 а, б).

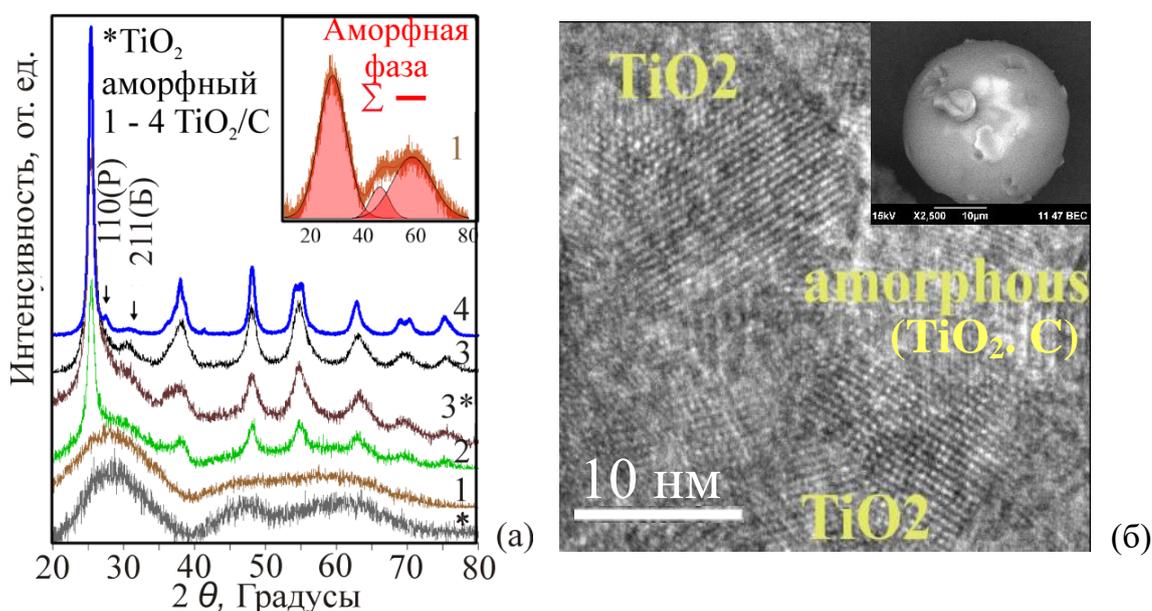


Рисунок 9 – Рентгенограммы продуктов термолиза на воздухе при температуре 300 °С (2 ч) - **1**, 350 °С (1/3 ч) – **2** и (2 ч) – **3**, 400 °С (2 ч) – **4**, при 350 °С (2 ч) – **3*** в He (а). HRTEM-изображение структуры продукта термолиза при 350 °С (2 ч) (б). На вставке СЭМ-изображение агрегата

Результаты XRPD и ТГ-ДТА показывают, что воздушный термолиз гликолята титана позволяет получить богатые брукитом (до 40%) композиты TiO_2/C со степенью кристалличности ~75%. Такие композиты образуются при температуре 350 °С (2 ч), для которой максимальны экзотермический эффект и скорость разложения (рис. 10в). Концентрация углеродной

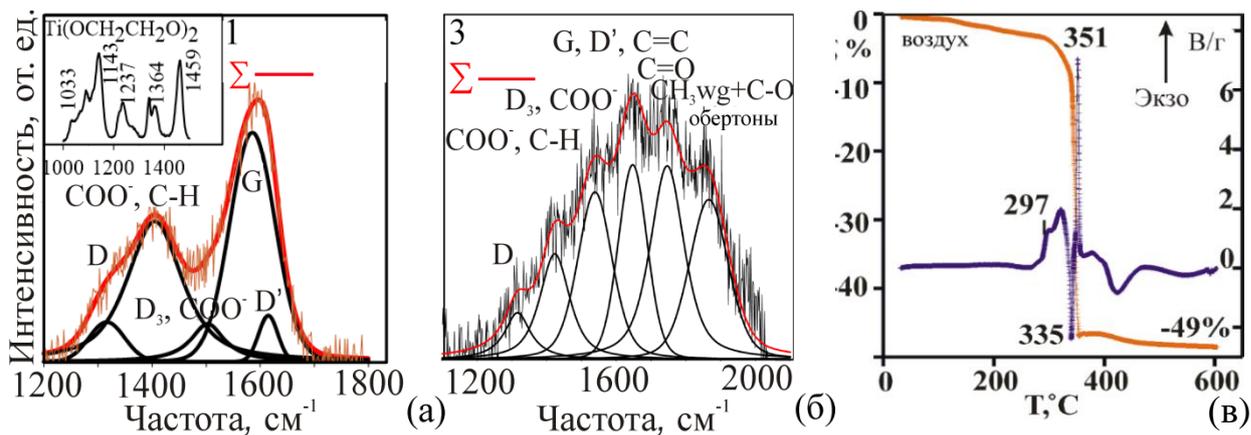


Рисунок 10 – КР-спектры углеродосодержащей компоненты продуктов термоллиза при температурах 300 °С (2 ч) – 1 (а) и 350 °С (2 ч) – 3 (б). Кривые ТГ-ДТА разложения гликолята титана на воздухе (в)

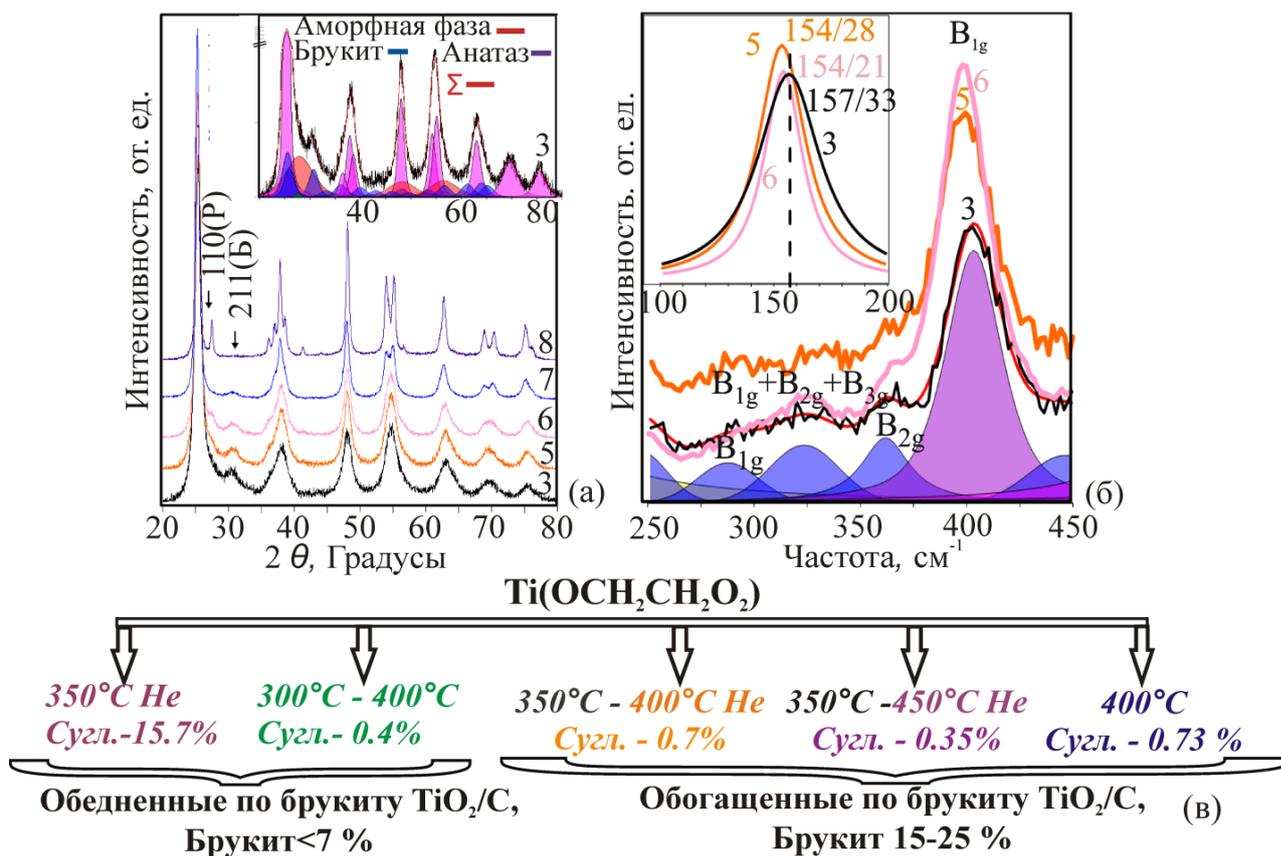


Рисунок 11 – Рентгенограммы (а) и КР спектры (б) продукта термоллиза, полученного при температуре 350 °С, 2 ч (3) с последующими отжигами в атмосфере He при 400 °С, 2 ч (5), 450 °С, 2 ч (6) и на воздухе при 420 °С, 2 ч (7), 450 °С, 2 ч (8). Схема получения TiO₂/C композитов с варьируемым содержанием брукита и углерода (в)

компоненты не превышает 1.5 мас. %. Дополнительные отжиги на воздухе и в атмосфере He продуктов термолитиза, полученных при 350 °C и 300 °C, дают серию композитов с варьируемыми концентрациями брукита и углеродной компоненты и с различной степенью кристалличности (рис. 11).

Согласно XRPD, при повышении содержания свободного углерода в продукте термолитиза выше 2–3 мас.%. фазовое превращение аморфное-брукит и рост кристаллитов брукита подавляются значительно, чем для анатаза, что подтверждается данными HRTEM и КР-спектроскопии. На HRTEM-изображениях композитов с кристалличностью до 100% кристаллиты брукита, как правило, имеют большую углеродную оболочку (проявляющую характерный аморфный контраст) и меньший размер, чем кристаллиты анатаза (рис.12). КР-исследование влияния углерода на образование брукита проведено на продукте термолитиза TiO_2/C , полученном при температуре 380 °C (1ч), с содержанием ~3 мас.% углерода и не более 10% брукита. Композит имел микронеоднородное распределение углерода.

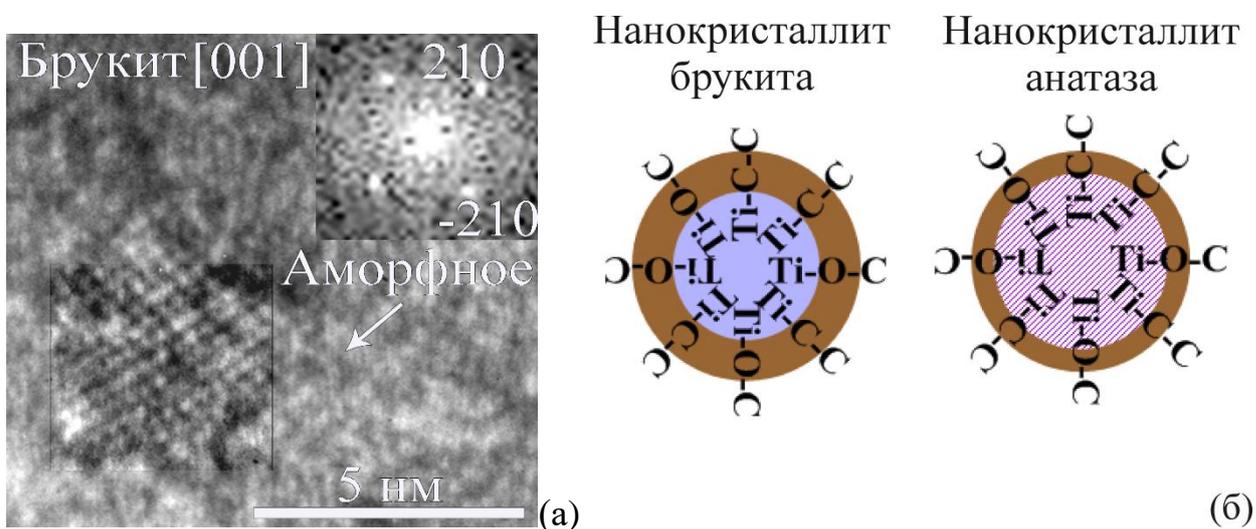


Рисунок 12 – HRTEM изображение 5 нм – нанокристаллита брукита с осью зоны [001], окруженного областью аморфного углерода (а). Схема нанокompозитных частиц анатаз/углерод и брукит/углерод (б)

Для оценки локальной концентрации брукита выбраны наиболее информативные моды брукита ($\text{B}_{1g} + \text{B}_{2g} + \text{B}_{3g}$, B_{2g}) и анатаза (B_{1g}) в диапазоне частот 270–425 cm^{-1} (рис. 13а). Содержание брукита в композите TiO_2/C ($\text{C}_C \sim 3$ мас.%) определяли по градуировочной зависимости отношения интенсивности этих пиков от доли брукита, построенной для композитов TiO_2/C ($\text{C}_C < 1.5$ мас.%) с однородным распределением углерода (рис. 13б). Установлена четкая корреляция – с увеличением локальной концентрации свободного углерода содержание брукита падает (рис. 13в-е). Корреляция наблюдается для продукта термолитиза TiO_2/C ($\text{C}_C \sim 3$ мас.%) и для композитов, дополнительно отожженных в атмосфере He при 400 °C и 450 °C.

Наблюдаемые XRPD, HRTEM и КР-спектроскопией корреляции интерпретируются с точки зрения предпочтительной энергетической

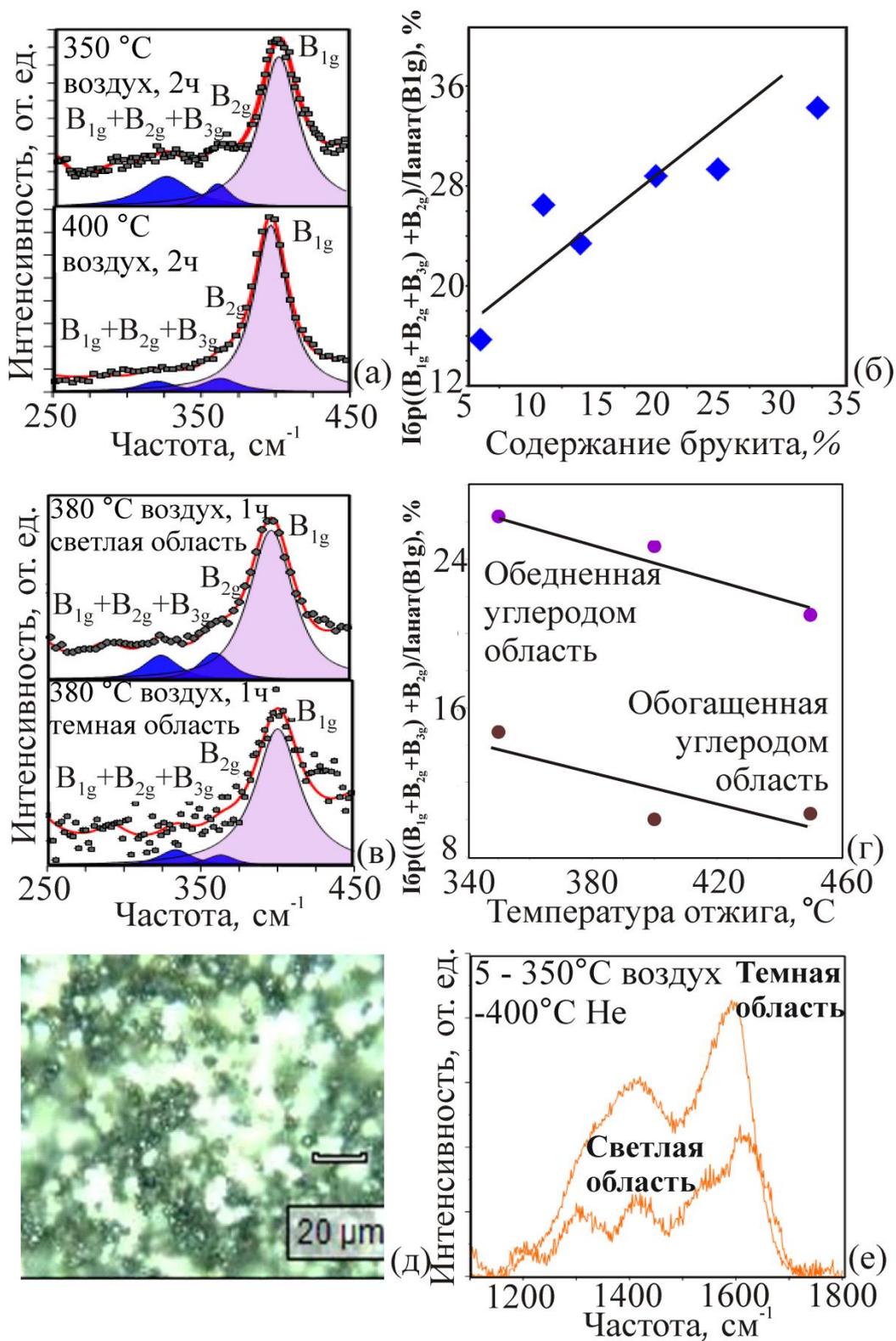


Рисунок 13 – КР-спектры (а) и градуировочная зависимость отношения интенсивностей мод анатаза и брукита $I_{бр}((B_{1g}+B_{2g}+B_{3g})+B_{2g})/I_{анат}(B_{1g})$ от содержания брукита в кристаллической матрице (б). КР-спектры (в) и зависимость $I_{бр}((B_{1g}+B_{2g}+B_{3g})+B_{2g})/I_{анат}(B_{1g})$ от температуры отжига композитов TiO_2/C ($C_C \sim 3$ мас.%) в обогащенных и обедненных углеродом областях (г). Изображение микро неоднородного композита (д) в конфокальном микроскопе и КР-спектры углеродной компоненты (е)

стабильности наночастиц брукит/углерод по сравнению с наночастицами анатаз/углерод. Предпочтительное образование частиц брукит/углерод связывается с более высокой поверхностной энергией кристаллитов брукита с размерами менее 10 нм [17]. В результате при содержаниях углерода, больше оптимальных, углеродная оболочка препятствует росту брукитных кристаллитов в большей степени, чем анатазных.

Композиты TiO_2/C ($C_C < 1.5$ мас.%) с микрооднородным распределением углерода были протестированы в фотоэлектрохимической ячейке для оценки эффективности конверсии энергии фотонов в ток (рис. 14а). Тесты проводили для фотоанодов на основе композитов TiO_2/C , коммерческого порошка Degussa P25 и золь-гель TiO_2 . Максимальные значения эффективности конверсии, почти в 2 раза превышающие значения для Degussa P25, получены на композите с высокой кристалличностью, высоким содержанием брукита (до 20 %) и концентрацией углерода менее 0.4 мас.%. Последовательное снижение эффективности происходит с увеличением содержания углерода и падением степени кристалличности. Понижение интенсивности ФЛ, связанной с излучательной рекомбинацией на дефектах/ловушках TiO_2 и углеродной компоненты (рис. 14б), хорошо коррелирует с ростом эффективности. Полученные значения эффективности конверсии около 30 % сопоставимы с эффективностью для допированных нанотрубок TiO_2 , выращенных сложными синтетическими методиками [18].

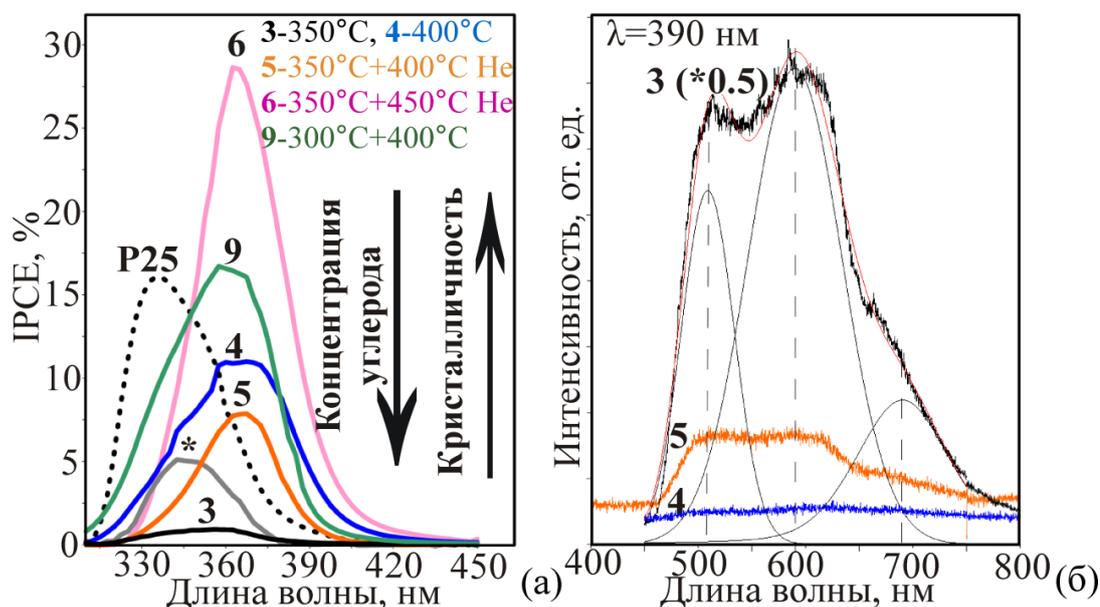


Рисунок 14 – Спектры эффективности конверсии энергии фотонов в ток (IPCE, %) фотоанодов TiO_2/C , * – спектр золь-гель TiO_2 (а).

Фотолюминесцентные спектры для композитов TiO_2/C , $\lambda_{\text{ex}}=390$ нм (б)

Повышенные значения эффективности конверсии, обнаруженные для композитов TiO_2/C с высокой степенью кристалличности и высоким содержанием брукита, связываются с образованием в этих композитах гетероструктур углерод/брукит/анатаз, способствующих сепарации

фотогенерированных носителей и электронному транспорту. Подобные гетероструктуры наблюдались на HRTEM-изображениях композитов с кристалличностью около 100% (рис.15а). В такой гетероструктуре углерод –

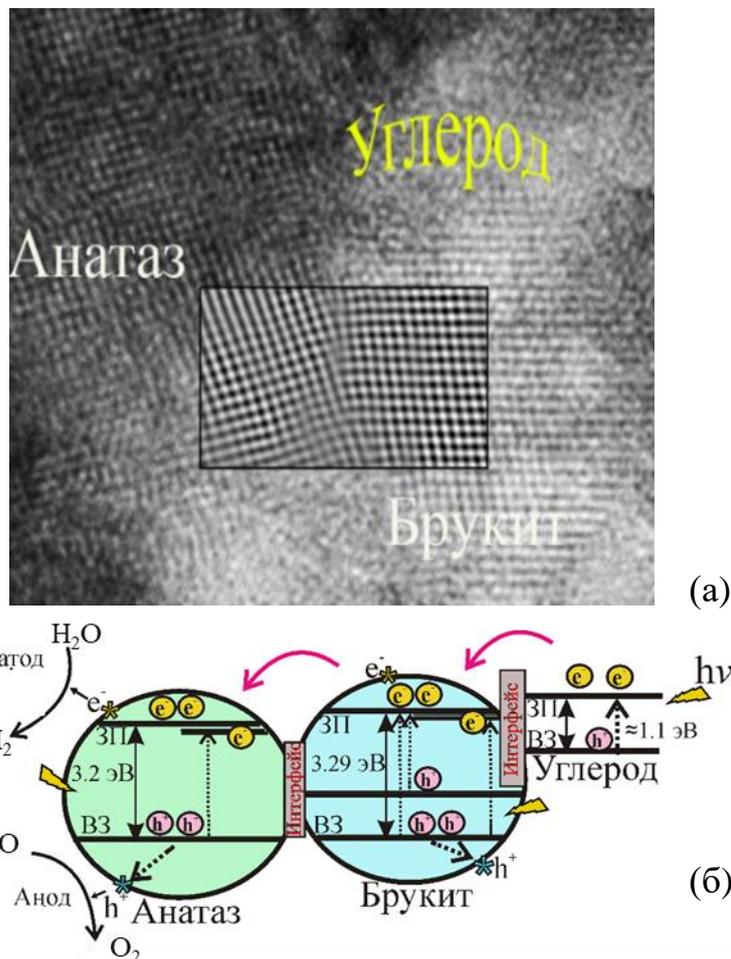


Рисунок 15 – HRTEM-изображение гетероструктуры углерод/брукит/анатаз в композите TiO_2/C с нанокристаллической матрицей TiO_2 (а).
Схема переноса электронов для фотоанода с гетероструктурой $\text{C}/\text{брукит}/\text{анатаз}$, где углерод имеет щель 1.1 эВ (б)

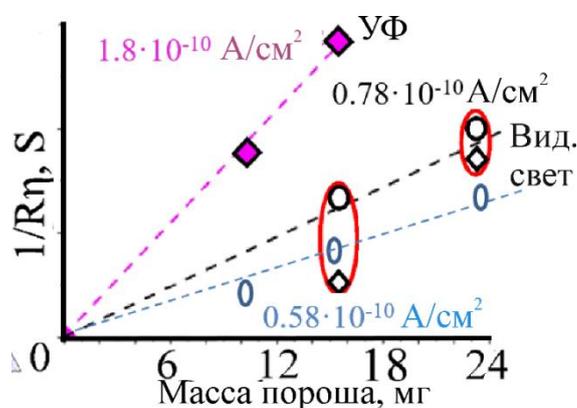


Рисунок 16 – Массовые зависимости обратного поляризационного сопротивления ($1/R\eta$) фотоактивного порошка TiO_2/C и TiO_2 Degussa P25 при УФ и видимом излучении; o, ϖ – два вида фиттинга

это узкощелевой полупроводник, и по данным спектров диффузного отражения имеет оптическую щель ~ 1.1 эВ. На рисунке 15б приведена возможная схема зарядового транспорта на фотоаноде TiO_2/C с гетероструктурой углерод/брукит/анатаз.

На композитах TiO_2/C с анатаз/брукитной матрицей проведены также фотоэлектрохимические тесты по расщеплению воды в щелочной среде с определением удельного тока обмена методом импеданс-спектроскопии. Использована оригинальная трехэлектродная ячейка с идеально-поляризуемым никелевым электродом [10]. Показана линейная массовая зависимость обратного поляризационного сопротивления для электрода с фотоактивными порошками (Degussa P25 или TiO_2/C) (рис. 16). Удельный ток обмена для фотоанодов оценен как обратное удельное поляризационное сопротивление из кривых адмитанса в области низких частот. Для фотоанода TiO_2/C он в три раза превышает значения, полученные для фотоанода Degussa P25. Данные КР-спектроскопии и HRTEM исследований показали стабильность фотоанодов в щелочной среде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, КР-спектроскопии для фотоактивных композитов TiO_2/CdS и TiO_2/C выяснено влияние добавок CdS и свободного углерода на структурно-фазовые превращения в анатаз/брукитной матрице диоксида титана и формирование предпочтительных гетероструктур. Получены данные о фотолюминесцентных свойствах золь-гель TiO_2 образцов и композитов TiO_2/CdS , TiO_2/C в видимой и БИК области, проанализированы связанные с ФЛ типы дефектов ловушек. Методами ИРСЕ-спектроскопии и импеданс-спектроскопии выяснены корреляции структурных, фотолюминесцентных и фотоэлектрохимических свойств фотоактивных композитов TiO_2/C и TiO_2 образцов. Получены следующие основные выводы.

1. Для композитных порошков TiO_2/CdS , полученных прямым золь-гель методом так же, как и для TiO_2 золь-гель образцов, стадия термического старения геля приводит к полному фазовому превращению аморфное \rightarrow нанокристаллическое состояние с анатаз/брукитной структурой, обогащенной брукитом. Кинетика фазовых превращений в обеих системах TiO_2 и TiO_2/CdS (C_{CdS} до 7–9%) существенно не отличается.

2. Установлены зависимости рекомбинационной фотолюминесценции в видимой и БИК областях от содержания брукита в анатаз/брукитной матрице, от температурных отжигов в атмосфере кислорода (воздуха) и кристаллического совершенства брукита, оцененной по КР-полосам $V_{1g} + V_{2g} + V_{3g}$ (323 см^{-1}). ФЛ в видимой области отнесена, в основном, к неглубоким и глубоким дефектам/ловушкам типа кислородных вакансий в анатазе, а БИК ФЛ к глубоким ловушкам в бруките.

3. Методами HRTEM и резонансной КР-спектроскопии показана иммобилизация CdS наночастиц с h-структурой в матрицу аморфное/анатаз/брукит в процессе золь-гель синтеза. Обнаружено предпочтительное окружение частиц CdS: это брукит в кристаллизованной анатаз/брукиной матрице и аморфный диоксид титана в слабо кристаллизованной, что связывается со снижением термодинамической стабильности композитных частиц TiO_2/CdS в ряду – аморфный $\text{TiO}_2 >$ брукит $>$ анатаз. Предположение подтверждается МД расчетами.

4. Методами XRPD, КР-спектроскопии, HRTEM и DTA показано, что продуктом воздушного термолиза гликолята титана являются композиты TiO_2/C с матрицей аморфное/брукит/анатаз и с полимерподобной углеродной компонентой с COO^- группами. Структура TiO_2 изменяется от рентгено-аморфной при 300 °С до нанокристаллической брукит/анатаз при 400 °С. Разработана схема синтеза с отжигом продукта термолиза в He-атмосфере для получения композитов TiO_2/C , обогащенных брукитом (не менее 20%) с высокой степенью кристалличности.

5. Рентгенофазый и локальный фазовый анализ КР-спектроскопией установили влияние свободного углерода на образование брукита в композите TiO_2/C . Наибольшая доля брукита (30–40%) образуется при температуре 350 °С, при которой скорость термолиза максимальна, а остаточный углерод составляет около 1.5 мас. %. Повышение содержания углеродной компоненты подавляет кристаллизацию брукита. Предполагается, что образование композитных наночастиц брукит/углерод энергетически более предпочтительно, чем анатаз/углерод, из-за высокой поверхностной энергии брукита, что при повышенных концентрациях углерода подавляет их рост.

6. HRTEM-исследование установило, что в богатой брукитом кристаллической матрице формируются гетероструктуры с межкристаллитными границами, благоприятные для электронного транспорта: (1) анатаз/брукит в золь-гель TiO_2 образцах, (2) CdS/брукит/анатаз, CdS/брукит в золь-гель композитах TiO_2/CdS , (3) аморфный углерод/брукит/анатаз в композитах TiO_2/C . Рост степени кристалличности и образование гетероструктур коррелируют с падением интенсивности излучательной рекомбинации носителей на структурных дефектах TiO_2 и добавки, что способствует улучшению фотокаталитических и фотоэлектрохимических свойств.

7. Фотоэлектрохимические тесты показали, что значения эффективности преобразования фотонов в ток электрохимической ячейки (IPCE) растут с увеличением степени кристалличности и содержания брукита для золь-гель образцов TiO_2 и композитов TiO_2/C , где полимероподобная углеродная компонента (не более 0.3 мас. %) является узкощелевой $E_g \approx 1.1$ эВ. Предложена схема электронного транспорта в гетероструктуре углерод/брукит/анатаз. Максимальное значение IPCE около 30% имеет композит TiO_2/C , оно двукратно превышает значение для P25 Degussa и

сопоставимо с эффективностью для нанотрубок диоксида титана, синтезированных сложными методиками.

8. С использованием импеданс-спектроскопии на трех-электродной ячейке продемонстрирована стабильность и более высокая эффективность TiO_2/C композитов по сравнению с коммерческим порошком Degussa P25 в качестве фотоактивных анодов для реакции фотоэлектрохимического разложения воды в щелочной среде.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Low-temperature sol-gel synthesis and photoactivity of nanocrystalline TiO_2 with the anatase / brookite structure and an amorphous component / N.S. Kozhevnikova, **E.S. Ulyanova**, E.V. Shalaeva et. al. // Kinet. Catal. – 2019. – V. 60. – № 3. – P. 325-336.

2. Local environment of CdS nanoparticles incorporated into anatase/brookite matrix via sol-gel route: HRTEM, Raman spectroscopy and MD simulation / **E.S. Ulyanova**, D.A. Zamyatin, A.M. Murzakaev et. al. // Mater. Today Commun. – 2020. – V. 25. – P. 101465.

3. Visible light photo-luminescence in TiO_2/CdS nanopowders synthesized by sol-gel route: effect of gel aging time / **E.S. Ulyanova**, D.A. Zamyatin, V.Y. Kolosov, E.V. Shalaeva // Nanosyst.-Phys. Chem. Math. – 2020. – V. 11(4) – P. 480-487.

4. Novel testing procedure of area-specific exchange current density for photoactive powder: Application in PEC water splitting / **E.S. Ulyanova**, S.N. Shkerin, E.V. Shalaeva et. al. // Int. J. Hydrogen Energy. – 2021. – V. 46. – P. 16888-16898.

5. Near-IR photoluminescence and structural properties of TiO_2 powders with nanocrystalline anatase/brookite matrix / **E.S. Ulyanova**, E.V. Shalaeva, Y.S. Ponosov et. al. // Nanosyst.-Phys. Chem. Math. – 2022. – V. 13. – P. 445-455.

6. Structural, spectroscopic and improved photochemical properties of TiO_2/C composites with anatase/brookite matrix, prepared by air-thermolysis of microspherical titanium glycolate / **E.S. Ulyanova**, E.V. Shalaeva, V.N. Krasil'nikov et. al. // Mater. Chem. Phys. – 2024. – V. 323. – P. 129638.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1 Photocatalytic TiO_2 -Based Nanostructures as a Promising Material for Diverse Environmental Applications: A Review / M. Gatou, A. Syrrakou, N. Lagopati, E. A. Pavlatou // Reactions. – 2024. – V. 5. – P. 135–194.

2. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production / M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy // Renew. Sustain. Energy Rev. – 2007. – V. 11. – P. 401-425.

3. Trapping-Induced Enhancement of Photocatalytic Activity on Brookite TiO_2 Powders: Comparison with Anatase and Rutile TiO_2 Powders / J.J.M. Vequizo, H. Matsunaga, T. Ishiku et. al. // ACS Catal. – 2017. – V. 7. – P. 2644-2651.

4. Work function of TiO₂ (anatase, rutile, and brookite) single crystals: effects of the environment / V. Mansfeldova, M. Zlamalova, H. Tarabkova et. al. // *J. Phys. Chem. C.* – 2021. V. 125. P. 1902-1912.
5. Brookite, a sometimes under evaluated TiO₂ polymorph / M. Manzoli, F.S. Freyria, N. Blangettib and B. Bonelli // *RSC Adv.* – 2022. – V. 12. – P. 3322-3334.
6. Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: A review / Y. Wang, Q. Wang, X. Zhan et. al. // *Nanoscale.* – 2013. – V. 5. – P. 8326-8339.
7. Influence of LA/Ti molar ratio on the complex synthesis of anatase/brookite nanoparticles and their hydrogen production / J. Cihlar, L.K. T. Navarro, V. Kasperek et. al. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2021. – V. 46. – P. 8578-8593.
8. Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic properties / B.K. Mutuma, G.N. Shao, W.D. Kim, H.T. Kim // *J. Colloid Interface Sci.* – 2015. – V. 442. – P. 1-7.
9. Facile, rapid and efficient doping of amorphous TiO₂ by pre-synthesized colloidal CdS quantum dots / A. S. Vorokh, N. S. Kozhevnikova, T. I. Gorbunova et. al. // *J. Alloys Compd.* – 2017. – V. 706. – P. 205-214.
10. Пат. 2717315С1 Российская Федерация, МПК С25В 1/04, С25В 9/06, С25В 15/00. Способ определения удельной скорости процессов на поверхности материала в реакции фотостимулированного электролиза воды и ячейка для осуществления способа / Шкерин С. Н., Таразанов Б. Т., Шалаева Е. В., Гырдасова О. И. ; заявитель и патентообладатель ИВТЭ УрО РАН (RU), ИХТТ УрО РАН (RU). – № 2019130256; заявл. 26.09.2019; опубл. 20.03.2020, Бюл. № 8.
11. Excitation Wavelength-and Medium-Dependent Photoluminescence of Reduced Nanostructured TiO₂ Films / L. Mascaretti, V. Russo, G. Zoppellaro et. al. // *J. Phys. Chem. C.* – 2019. – V. 123. – P. 11292-11303.
12. Enhanced photoelectrochemical properties of TiO₂ nanorod arrays decorated with CdS nanoparticles / Z. Xie, Z. Liu, W. Wang et.al. // *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2014. – V. 15(5). – P. 055006.
13. Lattice fringes fingerprinting in two dimensions with database support / P. Moeck, B. Seipel, R. Bjorge, P. Fraundorf // *NSTI-Nanotech.* – 2006. – V. 1. – P. 741-744.
14. Hydrothermal synthesis and characterization of a novel one-dimensional titanium glycolate complex single crystal: Ti(OCH₂CH₂O)₂ / D. Wang, R. Yu, N. Kumada and N. Kinomura // *Chem. Mater.* – 1999. – V. 11. – P. 2008-2012.
15. Ethylene glycol-mediated synthesis of metal oxide nanowires / X. Jiang, Y. Wang, T. Herricks and Y. Xia // *J. Mater. Chem.* – 2004. – V. 14. – P. 695-703.
16. Hong S.-H. Micro-Raman spectroscopy on a-C:H nanoparticles / S.-H. Hong and J. Winter // *J. Appl. Phys.* – 2005. – V. 98. – P. 124304.
17. Zhang H. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂ / H. Zhang, J.F. Banfield // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – V. 104(15). – P. 3481-3487.

18. Hydrogen-doped brookite TiO_2 nanobullets array as a novel photoanode for efficient solar water splitting / M. Choi, J. Lee, Y. Jang et.al. // Sci. Rep. – 1016. V. 6(1). – P. 1-12.

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю д.х.н. Е.В. Шалаевой за постоянное внимание к работе и ценные советы. Диссертант выражает признательность за синтез образцов TiO_2/CdS к.х.н. Н.С. Кожевниковой и прекурсора гликолята титана д.х.н. В.Н. Красильникову и к.х.н. О.И. Гырдасовой. Автор благодарит к.ф.-м.н. А.М. Мурзакаева за проведение HRTEM-эксперимента, к.геол.-мин.н. Д.А. Замятина за проведение КР-эксперимента на композитах TiO_2/CdS , а также А.А. Кошкину за помощь в разработке методики по приготовлению фотоанодов из фотоактивных порошков с использованием связки ПВДФ. Автор благодарен Селянину И.О. и Зыкову Ф.М. за методическую помощь в проведении измерений спектральных зависимостей фототока электрохимической ячейки.