Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

На правах рукописи

Демиров Александр Павлович

Фотокаталитические материалы с разноуровневой пористостью на основе наночастиц и полых микросфер α-Fe_2O_3

2.6.17 – Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор
Блинков Игорь Викторович

Москва – 2023

Содержание

Введение 5
1 Аналитический обзор литературы 10
1.1 Общие требования к катализаторам 10
1.2 Методы получения водорода 13
1.2.1 Традиционные методы получения водорода 13
1.2.2 Методы производства водорода из биомассы 15
1.2.3 Методы получения водорода из воды 18
1.2.4 Сравнительный анализ методов получения водорода 21
1.3 Методы очистки сточных вод от органических загрязнений 24
1.3.1 Биодеградация 24
1.3.2 Окислительные методы очистки 25
1.3.3 Фотокатализ 27
1.3.4 Сравнительный анализ методов очистки воды 28
1.4 Материалы для фотокатализаторов 29
1.4.1 TiO_2 32
1.4.2 WO_3 36
1.4.3 Fe_2O_3 37
1.5 Способы получения объёмных и пленочных фотокатализаторов 39
1.6 Заключение 42
2 Методики исследования 45
2.1 Синтез нанопорошка α-Fe_2O_3 методом химического соосаждения 45
2.2 Синтез наноструктурных полых микросфер методом ультразвукового спрей-пиролиза 45
2.3 Методы получения объёмных материалов 46
2.4 Методика нанесения пленок на токопроводящее стекло 49
2.5 Моделирование процессов взаимодействия потока ионов Ti с поверхностью α-Fe_2O_3 49
2.6 Методы модифицирования порошковых и пленочных материалов титаном 50
2.7 Измерение удельной поверхности образца и определения среднего размера частиц 52

2.8 Исследование фазового состава образцов 52

2.9 Исследования морфологи и элементного состава образцов 53

2.10 Исследование порошков методом ядерного гамма-резонанса 53

2.11 Исследование пленок методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии 53

2.12 Измерение гидростатической плотности, общей и открытой пористости 54

2.13 Исследование оптических свойств объемных и пленочных материалов 55

2.14 Исследование электрохимических, фотоэлектрохимических и фотокаталитических свойств образцов 55

3 Структуро- и фазообразование в процессах получения объёмных и пленочных материалов на основе α-Fe_2O_3 с пространственно распределенными наночастицами и полыми микросферами 57

3.1 Характеристика порошков, полученных методами соосаждения и спрей-пиролиза 57

3.2 Получение объёмных материалов с разноуровневой пористостью спеканием 61

3.3 Получение пленочных материалов с разноуровневой пористостью на основе гематита .. 69

4 Фазообразование в процессе модифицирования α-Fe_2O_3 ионным потоком Ti 76

4.1 Моделирование процесса модифицирования пленочных и массивных образцов на основе гематита ионами титана 76

4.2 Модифицирование объёмных образцов α-Fe_2O_3 стационарным потоком ионов Ti с энергией до 2 кэВ 78

4.3 Модифицирование пленочных образцов α-Fe_2O_3 стационарным потоком ионов Ti с энергией до 2 кэВ 80

4.4 Модифицирование пленочных образцов α-Fe_2O_3 импульсным потоком ионов Ti с энергией 35 кэВ 81

4.5 Модифицирование пленочных образцов α-Fe_2O_3 титаном потоком высокоэнергетических электронов 84

4.6 Выводы по главе 4 87

5 Взаимосвязь структуры, состава разработанного материала с разноуровневой пористостью на основе α-Fe_2O_3 и его оптическими и фотокаталитическими свойствами 89

5.1 Оптические свойства объёмных и пленочных материалов с разноуровневой пористостью на основе α-Fe_2O_3 89

5.2 Фотоэлектрохимические и фоткаталитические свойства материалов на основе α-Fe_2O_3.. 90

5.2.1 Фотоэлектрохимические и фоткаталитические свойства массивных образцов 91

5.2.2 Фотоэлектрохимические и фоткаталитические свойства пленочных образцов 93

5.2.2.1 Пленки α-Fe_2O_3 93

5.2.2.2 Пленки α-Fe_2O_3 модифицированные Ti..... 99

Заключение 103

Список использованных источников 105

ПРИЛОЖЕНИЕ А. ПАТЕНТ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ «СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛА С РАЗНОУРОВНЕВОЙ ПОРИСТОСТЬЮ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ ГЕМАТИТА» 123

ПРИЛОЖЕНИЕ Б. СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ ХАУ 124

ПРИЛОЖЕНИЕ В. ПРОТОКОЛ ИССЛЕДОВАНИЙ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПЛЕНОЧНЫХ ОБРАЗЦОВ 125

Введение

Актуальность работы

«Зеленые» технологии получения водорода и очистки сточных вод фотокаталитическим способом, снижающие нагрузку на окружающую среду, рассматриваются сегодня как альтернативные методы традиционным способам осуществления этих процессов. Два этих метода предполагают использование материалов, в которых значение потенциала потолка валентной зоны ниже окислительно-восстановительных потенциалов H_2O / O_2 и H_2O_2 / O_2^-, а потенциал дна зоны проводимости – выше.

В фотоэлектрохимических устройствах в качестве фотоанодов используются полупроводники с электронным типом проводимости. Теоретически предсказано, что наибольшей эффективностью конверсии солнечной энергии в водород, с учетом ширины запрещенной зоны, обладают материалы на основе α-Fe_2O_3. Вместе с тем низкая поглощательная способность солнечного света, низкая электропроводность и малое время жизни фотогенерированных электронно-дырочных пар не позволяют достичь ожидаемых значений.

В целях увеличения поглощательной способности синтезируются нанопористые материалы, однако наличие нанопор в гематите приводит к состоянию Касси на границе твердое тело/водный раствор, приводящее к уменьшению площади реакционной поверхности. Достичь высокую поглощательную способность материала и контактную площадь поверхности катализатора с реакционной средой можно путем создания материала на основе α-Fe_2O_3 с разноуровневым распределением пор, в котором объём нанопор со стороны направления солнечного света обеспечивал бы повышенную поглощательную способность солнечного света, а объём субмикропор, контактирующий с реакционной средой, увеличивал бы площадь границы раздела твердое тело/жидкость.

Увеличение электропроводности, как правило, достигается путем легирования оксида железа переходными металлами, в частности титаном. Эффективными способами модифицирования фотокатализаторов могут явиться ионно-плазменная и электронно-лучевая обработки поверхности. Известно, что в процессе бомбардировки поверхности ионами и электронами помимо изменения элементного и фазового состава приповерхностной области увеличивается и концентрация точечных дефектов. Увеличение концентрации кислородных вакансий приводит к повышению концентрации основных носителей заряда (электронов) в гематите. Однако в литературе отсутствуют сведения о применении указанных выше высокоэнергетических методов для модифицирования фотокатализаторов. С учётом отмеченного выше разработка научно-технических основ создания объемных и пленочных материалов, модифицированных Ti, с пространственно разделенными объёмами нано и

субмикропор, сформированных из наночастиц и полых микросфер Fe_2O_3, для использования их в качестве фотокатализаторов является актуальной задачей, решение которой позволит повысить эффективность фотоэлектролиза водных растворов для получения водорода и фотокаталитических методов очистки сточных вод.

Актуальность диссертационной работы подтверждается ее выполнением в соответствии с тематическими планами НИР университета по следующим проектам: грант Фонда содействия инновациям (№ 14072ГУ/2019) «Разработка фотоэлектрода с градиентной разноуровневой пористостью для повышения эффективности производства водорода из воды в фотоэлектрохимических ячейках»; грант РФФИ (№ 20-38-90166) «Поглощательная способность и фотоэлектрокаталитическая активность материала с градиентной разноуровневой пористостью для фотоэлектрохимического получения водорода».

Цель и задачи исследования

Целью работы является разработка научно-технических основ создания объёмных и пленочных материалов с разноуровневой пористостью на основе пространственно разделенных объёмов наночастиц и полых микросфер α-Fe2O3, модифицированных титаном ионно-плазменной и электронно-лучевой обработкой, для использования в качестве фотокатализаторов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

– анализ состояния вопроса в области создания пористых материалов, применяемых в фотокаталитических процессах;

– отработка методов и режимов получения фотокатализаторов с разноуровневым распределением пор на основе α-Fe_2O_3 в виде объёмных и пленочных материалов;

– изучение закономерностей структуро- и фазообразования при получении разрабатываемых материалов;

– изучение процессов модифицирования объемных и пленочных материалов Ti методами ионно-плазменного вакуумно-дугового воздействия и электронно-лучевой обработки;

– определение фото- электрокаталитических свойств полученных материалов и установление взаимосвязи между их составом, структурой и функциональными характеристиками.

Научная новизна:

1.Установлена взаимосвязь между структурой разработанных порошковых материалов, получаемых различными способами спекания двухслойно распределенных нанопорошков и полых микросфер α-Fe_2O_3 с температурным режимом процесса, обеспечивающими

формирование в них разноуровневой пористости (от нано до субмикроразмера), определяющаяся разной активностью к спеканию исходных компонентов.

2. Установлено влияние состава исходной суспензии полые микросферы α-Fe_2O_3 / водный раствор нитрата железа (III) / полиэтиленгликоль (ПЭГ) и режимов последующей термической обработки на структуру получаемых шликерно-обжиговым способом пленочных материалов на основе α-Fe_2O_3 с двухуровневой нано- и субмикропористостью, определяемое вязкостью дисперсионной среды и смачиваемостью ею гематита и поверхности подложки.

3. Определены закономерности фазообразования при модифицировании разработанных порошковых материалов стационарным потоком ионов титана и пленочных материалов импульсными ионно-плазменным и электронно-лучевым методами, характеризующиеся формированием сложных оксидов Ti-Fe-O, увеличивающих концентрацию носителей заряда и их диффузионную длину, что позволяет снизить потенциал начала анодной реакции до 0,7 В (отн. Ag/AgCl (3,5М KCl)) против 0,87 В для немодифицированных образцов.

4. Установлена взаимосвязь между микроструктурой, элементным, фазовым составами разработанных объёмных и плёночных фотокатализаторов с их оптическими свойствами, определяемыми различием поглощательной способности слоёв с нано и субмикропорами, и функциональными характеристиками, связанными с повышенной электропроводностью за счёт образования сложных оксидов Ti-Fe-O при модифицировании, а также наличия в материале избыточной концентрации кислородных вакансий вследствие использования при его получении полых микросфер с различными радиусами кривизны их наружной и внутренней поверхности.

5. Обнаружен эффект увеличения плотности тока при длительном освещении фотоанода при потенциале 1 В (отн. Ag/AgCl(3,5М KCl)), обусловленный образованием на границе контакта электрод/электролит ионов железа с валентностью выше (III).

Практическая значимость работы:

1. Получены объемные и пленочные материалы с пространственно разделенными объёмами наночастиц и полых микросфер на основе α-Fe_2O_3, характеризующимися разноуровневой пористостью, модифицированные ионно-плазменной и электронно-лучевой обработкой титаном, обладающие высокой поглощательной способностью в широком диапазоне длин волн (коэффициент поглощения для объёмного материала ~ 98 %, показатель поглощения для пленок – $4 \cdot 10^5$ $м^{-1}$), повышенным значением изменения потенциала разомкнутой цепи при освещении (239 мВ), генерацией фототока (100 мкА/$см^2$), что дает возможность применения их в качестве фотокатализаторов.

2. Разработаны способы получения материала с разноуровневой пористостью на основе порошков гематита (Патент РФ № 2021106792 от 07.02.2022) и модифицирования пленки на основе α-Fe_2O_3 потоком ионов титана (Ноу-Хау № 07-217-2023 ОИС от 30.03.2023).

3. На базе научно-исследовательской лаборатории кафедры промышленной экологии Белорусского Государственного Технологического Университета проведены исследования фотокаталитической активности материалов при очистке модельных сточных вод. Достигнуто снижение концентрации органических загрязнений с 10 до 0,13 мг/дм^3 (Протокол исследований №1/2023 от 22 марта 2023 г).

На защиту выносятся:

– разработанные научно-технические подходы создания объемных и пленочных материалов на основе α-Fe_2O_3 с разноуровневой пористостью с использованием спекания двухслойно распределенных нано- и микропорошков и шликерно-обжигового способа;

- установленные закономерности процессов фазообразования при ионно-плазменном и электронно лучевом модифицировании титаном порошковых и плёночных пористых материалов на основе гематита;

- установленные зависимости между характеристиками структуры, фазовым составом разработанных порошковых и пленочных материалов с разноуровневой пористостью и их фото-электрокаталитическими свойствами.

Апробация работы и использование результатов.

Основные положения диссертации были доложены и обсуждались в ходе 5 научно-практических конференций: 1) 5-ый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и технологии» (Москва, 2019) 2) XVII-я Международная научно-техническая конференция «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Москва, 2020) 3) 6-ой Междисциплинарный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 2020) 4) 15-я Международная конференция «Плёнки и Покрытия - 2021» (Санкт-Петербург, 2021) 5) 11th Edition of International Conference on Catalysis, Chemical Engineering and Technology (Tokyo, Japan, 2022)

Публикации по теме исследования

По теме исследования опубликованы 10 работ, в том числе: 4 статьи в журналах, входящих в базы данных WoS и Scopus, 5 тезисов докладов, 1 патент РФ.

Достоверность полученных результатов.

Достоверность результатов диссертационной работы подтверждается большим количеством экспериментальных исследований, полученных с использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, а также применением статистических методов обработки полученных данных.

Личный вклад автора.

Диссертация является завершенной научной работой, в ней обобщены результаты исследований, полученные лично автором и в соавторстве. Автору работы принадлежит основная роль в получении и обработке экспериментальных данных, их анализе и обобщении всех полученных результатов. Обсуждение полученных результатов исследования проводилось совместно с научным руководителем диссертационной работы и соавторами статей. Основные выводы диссертации сформулированы лично автором.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы и 3 приложений. Работа содержит 126 страниц, включая 6 таблиц, 77 рисунков, 211 источников литературы

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю Блинкову Игорю Викторовичу за курирование работы, обсуждение результатов и рецензирование текстов статей и диссертации; Аникину Вячеславу Николаевичу за содействие в получении порошковых материалов методом горячего прессования; Седегову Алексею Сергеевичу, Сергевнину Виктору Сергеевичу, Черногору Алексею Витальевичу, Белову Дмитрию Сергеевичу, Колесникову Евгению Александровичу за проведение совместных экспериментов; научной группе Егорова Ивана Сергеевича (Томский Политехнический Университет) за содействие в проведении процесса модифицирования пленочных материалов методом электронно-лучевой обработки.

1 Аналитический обзор литературы

1.1 Общие требования к катализаторам

Катализ используется во многих индустриальных процессах. В таблице 1.1 приведены некоторые процессы, реализующееся в промышленности в настоящее время [1].

Таблица 1.1 – Каталитические процессы используемые в промышленности

Каталитическая реакция	Катализатор	Год открытия
Получение аммония из N_2 и H_2	Fe	1913
Получение углеводородов из CO/H_2	Fe, Co, Ni	1925
Крекинг углеводородов	Al_2O_3/SiO_2	1937
Полимеризация этилена при низких давлениях	соединения на основе Ti	1954
Полимеризация олефинов	цирконоцен-полиметилалюмоксан	1985
Получение уксусной кислоты	$Ir/I^-/Ru$	1996
Получение водорода методом риформинга	Ni	1998

Внедрение катализаторов в промышленное производство позволяет существенно снизить стоимость продукции, ускорить процесс получения [2, 3] и снизить экологический ущерб, наносимый в результате получения и использования конечного продукта [4].

В качестве группового признака для классификации катализаторов могут использоваться: химический состав материала (металлы, оксиды и т.д.), состояние активного компонента (массивный образец или нанесенный), метод приготовления [5]. Однако чаще всего катализаторы разделяют на две группы: гомогенные (реакционная среда и катализатор в одном агрегатном состоянии) и гетерогенные (реакционная среда и катализатор в разных агрегатных состояниях) [1, 6]. Наиболее широко используются гетерогенные катализаторы. Это связано с тем, что их (обычно это твердые вещества) проще вводить в реакционную среду и они способны работать в больших P–T диапазонах в сравнении с гомогенным катализатором (обычно жидким).

В гетерогенных катализаторах цикл реакции разделяется на 5 стадий: диффузия реактантов к катализатору, их адсорбция на поверхности катализатора, химическая реакция между адсорбированными атомами, десорбция продуктов реакции, регенерация каталитической

поверхности для нового цикла [7]. Увеличение скорости реакции, в общем случае, связано с тем, что химическая реакция на поверхности катализатора имеет меньшую энергию активации.

О качестве катализатора судят по 3 свойствам: активность, селективность и стабильность.

Активность катализатора определяется по константе скорости реакции из уравнения кинетики:

$$\frac{dn_A}{dt} = kf(c_A),$$

где dn_a/dt – скорость реакции;

k – константа скорости реакции;

$f(C_A)$ – концентрационный множитель, зависящий от порядка реакции.

Константа скорости реакции является функцией от температуры (уравнение Аррениуса), поэтому для сравнения активности двух катализаторов эксперимент должен проводиться при одинаковых условиях, или следует определять предэкспоненциальный множитель обработкой экспериментальных данных при различных температурах.

В ряде случаев для оценки активности катализатора используется число и частота оборотов [8, 9]. Под числом оборотов (TON) понимают число молекул, реагирующих на одном каталитическом центре за все время реакции, а под частотой (TOF) – число реакций на одном каталитическом центре за единицу времени.

Использование характеристик TON и TOF при оценке характеристик гомогенного катализатора является достаточно простым, однако в случае гетерогенного катализа возникает проблема оценки количества каталитических центров на поверхности. Обычно её определяют из экспериментов по хемсорбции, результаты которых не в полной мере могут быть применимы к условиям каталитической реакции.

Многие каталитические реакции проходят с образованием побочных продуктов [10, 11]. В этом случае важна селективность катализатора, выражающееся в процентах и определяемая отношением молей целевого продукта к числу молей всех продуктов реакции.

Стабильность катализатора складывается из его термической, химической и механической стойкости в условиях каталитического процесса и определяется как время работы катализатора без снижения его активности и селективности.

При разработке промышленных катализаторов приоритет отдаётся селективности и стабильности катализатора, поскольку именно эти факторы оказывают влияние на энергоэффективность.

Ряд реакций могут быть ускорены и/или индуцированы за счёт дополнительного светового, электрического воздействия на катализатор или его деформации. Такие катализаторы называются фото-, электро- и пьезокатализаторами соответственно [12]. В данных типах катализаторов генерируются дополнительные носители зарядов, которые учувствуют в окислительно-восстановительных реакциях, такие катализаторы могут использоваться для получения водорода, разложения органических загрязнений в водных растворах, стерилизации, полимеризации и др., [13, 14] Главное преимущество данных катализаторов заключается в том, что они могут быть отнесены к экологически чистым.

В частности фотокатализаторы имеют перспективы использования в областях «зеленой» водородной энергетики и очистки сточных вод от различных видов загрязнителей методами «зеленой» химии. Эти методы могут активно внедряться в производство по экономическим (введение «углеродного» налога, деятельность природоохранных организаций и др.) и экологическим причинам (изменение микроклимата, снижение качества воздуха и т.д.).

1.2 Методы получения водорода

В природе водород находится в связанном состоянии с другими химическими элементами. В методах получения в качестве исходных веществ используются природный газ, уголь, нефть, биомасса и вода. В зависимости от используемого сырья и побочных продуктов реакции способы получения водорода разделаются на две основные группы: «серые» и «зеленые». Также выделяют «голубые» способы получения водорода, эти методы отличаются от «серых» тем, что в них используются системы улавливания, хранения и переработки CO и CO_2. К серым методам относят паровой риформинг, пиролиз углеводородов, реакции частичного окисления углеводородов и другие. В этих методах исходными компонентами являются ископаемые топлива, а продуктами - водород и оксиды углерода. Зеленые методы основаны на получении водорода с использованием биомассы, фоточувствительных бактерий и воды. К таким методам относят электролиз (в случае, если ток был получен из возобновляемых источников энергии), фотоэлектролиз, газификация биомассы, биофотолиз, ферментация в присутствии и в отсутствии солнечного света («темная» и «светлая» соответственно).

На сегодня разработаны дорожные карты по переходу на водород Европейского Союза («Водород в Европе», «Инициатива по зеленому водороду 2·40 ГВт»), развитию водорода в азиатских странах (проект «Водородное общество») и в Российской Федерации (Распоряжение №1982-р от 17 июля 2021 г о создании рабочей группы по развитию водородной энергетики). Шведский производитель стали SSAB совместно с горнодобывающей компанией LKAB активно разрабатывают проекты по переходу с традиционной схемы производства стали, в которой в качестве восстановителя металлургического концентрата используется C и CO, на «зеленую», получившую название HYBRIT (HYgrogen BReakthrough Ironmaking Technology). В «зеленой» схеме предлагается восстанавливать оксид железа водородом, который будет получен с применением альтернативных источников энергии.

1.2.1 Традиционные методы получения водорода

Метод парового риформинга на сегодня является основным способом получения водорода. В данном методе метан конвертируется в водород и оксиды углерода. Основными этапами данного метода являются [15]:

- конверсия:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3 \cdot H_2 \qquad (1.1)$$

- реакция CO с водяным паром:

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \quad (1.2)$$

В результате приведенных выше реакций получают газовую смесь с содержанием водорода порядка 75 % (об.), CO и CO_2. Далее осуществляется очистка полученной смеси методом адсорбции при переменном давлении [16], в результате получают водород чистотой порядка 99,999 % [17].

Реакция (1.1) является эндотермической (206 кДж/моль), для увеличения эффективности процесса риформинга и снижения температуры реакции используются различные катализаторы на основе никеля, меди, кобальта и железа [18].

Данный способ получения водорода активно модифицируются. Существуют методы плазменного [19] и «сухого» риформинга [20], однако эти улучшения не избавляют данный метод от его основного недостатка – побочным продуктом является CO_2.

На ряду с методом парового риформинга в промышленности применяется метод частичного окисления углеводородов. Данный метод является одностадийным и экзотермическим. Превращение метана в синтез-газ (смесь H_2 и CO) осуществляется согласно уравнению реакции (1.3):

$$CH_4 + 1/2\ O_2 = CO + 2\ H_2 \quad (1.3)$$

Прямой механизм реализации данного метода связан с использованием катализатора. На его поверхности адсорбированные молекулы кислорода и метана взаимодействуют между собой, образуя синтез-газ согласно уравнению (1.3). В отсутствие катализатора реализуется горение метана с образованием CO и водяного пара, после чего реализуется механизм риформинга, и согласно реакции (1.2) образуется смесь H_2 и CO_2. Эти механизмы принято называть «прямой» и «горение – риформинг» соответственно.

Данный процесс существенно зависит от P-T параметров. Наиболее эффективно он проходит в диапазоне температур от 1000 до 1300 °C при давлении от 1 до 10 МПа [21].

Основным преимуществом метода частичного окисления перед паровым риформингом является возможность использования более «тяжелого» сырья для получения синтез-газа (например, тяжелая нефть, нафта и уголь). Общие уравнения реакции (1.4) и (1.5), описывающие процесс получения водорода из «тяжелого» сырья, приведены ниже:

$$C_nH_m + \frac{1}{2}n \cdot O_2 \rightarrow n \cdot CO + \frac{1}{2}m \cdot H_2 \quad (1.4)$$

$$C_nH_m + n \cdot H_2O \rightarrow n \cdot CO + (n + \frac{1}{2}m) \cdot H_2 \quad (1.5)$$

Менее распространен пиролиз углеводородов. Общая реакция разложения представлена ниже:

$$C_nH_m \rightarrow n \cdot C + \frac{1}{2}m \cdot H_2 \quad (1.6)$$

Термическое разложение легких жидких углеводородов с температурой кипения от 50 до 200 °C осуществляется в одну ступень, тогда как в случае тяжелых остаточных фракций водород производится по двухступенчатой схеме, а именно гидрогазификации и крекингу метана:

$$CH_{1,6} + 1.2 \cdot H_2 \rightarrow CH_4 \text{ (гидрогазификация)} \quad (1.7)$$

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2 \text{ (расщепление метана)} \quad (1.8)$$

$$CH_{1,6} \rightarrow C + 0{,}8H_2 \text{ (общая реакция)} \quad (1.9)$$

Прямой механизм разложения природного газа (CH_4) осуществляется в инертной атмосфере при температуре до 980 °C и атмосферном давлении. Потребность в энергии на моль образующегося водорода (37,6 кДж/моль) меньше, чем для метода паровой конверсии метана (63,3 кДж/моль). Кроме того, пиролиз не нуждается в этапах реакции CO с водой и очистки газовой смеси, а энергоемкая стадия улавливания и хранения CO_2 заменена на синтез углеродных структур, которые могут быть использованы в металлургии и химической промышленности.

1.2.2 Методы производства водорода из биомассы

Биомасса является возобновляемым источником первичной энергии, получаемой из растительных и животных материалов: продуктов и отходов агрокультур, древесины и лесных отходов, травы, промышленных и городских отходов, животных и множества других материалов.

Основными методами производства из биомассы являются термохимические и биологические. Эта группа методов относится к «зеленым», они требуют меньшие энергозатраты, поскольку происходят при относительно низких, по сравнению с методами,

описанными ранее, P-T параметрах. Главным недостатком данных методов являются низкие скорости генерации и выход (моль H_2/моль сырья) водорода.

Пиролиз биомассы относят к термохимическим методам. Продуктами пиролиза являются уголь, жидкие масла и газообразные соединения. Пиролиз протекает в инертной разряженной атмосфере (0,1 – 0,5 МПа) в диапазоне температур 400 – 750 °C. Общая реакция процесса приведена ниже:

$$\text{Биомасса} \rightarrow H_2 + CO + CO_2 + C_mH_n + C_{\text{тв}} \qquad (1.10)$$

Получаемые углеводороды и CO могут быть переработаны методами риформинга или частичного окисления согласно уравнениям (1.1) – (1.4).

Эффективность данного процесса в большей степени зависит от сырья, скорости нагрева, времени выдержки, температуры и катализатора.

Наиболее подходящим сырьём для производства водорода являются опилки деревьев, багасса и другие материалы с высоким содержанием целлюлозы. Это связано с тем, что энергия активации процесса пиролиза целлюлозы значительно меньше, чем у лигнина [22]. При увеличении температуры выход водорода увеличивается. В процессе пиролиза отходов сахарного тростника увеличение температуры с 500 до 700 °C повышает выход H_2 с 7 до 29 %. По скорости нагрева и времени выдержки пиролиз разделяют на «быстрый» (100 – 150 °C/мин, выдержка 10 – 20 минут) и «медленный» (менее 50 °C/мин, выдержка 40 – 60 минут). При одинаковых температурах выход газовый фазы выше у «медленного» пиролиза. Это связано с большим временем выдержки [23]. Катализаторы на основе оксидов металлов (Cr_2O_3, MnO, Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO, CuO и др.) увеличивают выход сингаза на 5 – 10 % [24].

Ещё одним термохимическим методом является газификация биомассы. Процесс реализуется в кислородосодержащей атмосфере в диапазоне температур 700 – 1200 °C. Общие уравнения реакции представлены ниже:

$$\text{Биомасса} + O_2(\text{воздух}) \rightarrow H_2 + CO + CO_2 + N_2 + H_2O + C_mH_n + C_{(\text{тв})} \qquad (11)$$

$$\text{Биомасса} + H_2O_{(\text{г})} \rightarrow H_2 + CO + CO_2 + C_mH_n + C_{(\text{тв})} \qquad (12)$$

В общем случае увеличение температуры приводит к росту выхода синтез-газа. Это связано с тем, что при повышении температуры происходит разрушение смол, содержащих водород [25]. При использовании пара воды в качестве газификатора увеличение соотношения пара к биомассе увеличивает содержание водорода в газовой смеси, что обуславливается возможностью реакции пара с образующимися углеводородами и монооксидом углерода

согласно уравнениям (1.2) и (1.5). Использование катализаторов в данном методе также повышает содержание H_2 в смеси, увеличивая вероятность протекания целевой реакции частичного окисления аналогично механизму, описанному в пункте 1.2.1. В качестве катализаторов активно используются материалы на основе никеля, алюмосиликатов и оксидов металлов, обладающих основными свойствами [26].

Биологические методы получения водорода основаны на использовании бактерий и водорослей для разложения углеводов и воды.

Наиболее перспективным биологическим методом является биофотолиз. Прямой биофотолиз осуществляют одноклеточные зеленые водоросли Хламидомонада Рейнгардта. Эти водоросли состоят из фотосистем I и II и гидрогеназы. Данные фотосистемы чувствительны к длинам волн 680 и 700 нм и при освещении генерируют электроны, которые восстанавливают белок ферредоксин (-Fe_2S_2-). Этим белком электроны передаются гидрогеназе (Fe-Ni-металлопротеинам), которые окисляют воду, в результате чего выделается молекулярный кислород и два H^+ [27].

Непрямой фотолиз реализуется в две стадии согласно уравнениям, которые приведены ниже

$$12 \cdot H_2O + 6 \cdot CO_2 \xrightarrow{h\nu} C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \quad (1.13)$$

$$12 \cdot H_2O + C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{h\nu} 12 \cdot H_2 + 6CO_2 \quad (1.14)$$

Способность к непрямому биофотолизу была обнаружена у водорослей и цианобактерий (сине-зеленых водорослей), таких как Анабена, Спирулина, Калозрикс, Геобактер и других. Эти бактерии чувствительны к длинам волн солнечного света в диапазоне от 450 до 570 нм. Как показано в (1.13) и (1.14), непрямой фотолиз разделен на две стадии. На первой стадии фотосистемы I и II под действием солнечного света вырабатывают глюкозу и кислород, а на второй стадии глюкоза разлагается на водород и углекислый газ. Главным преимуществом косвенного фотолиза перед прямым является разделение реакций выделения кислорода и водорода, что позволяет предотвратить ингибирование гидрогеназы кислородом и возникновение взрывоопасной газовой смеси [28, 29].

Биологические методы позволяют, используя альтернативные источники энергии, получать водород из воды. Однако используемые микроорганизмы крайне требовательны к составу воды и температуре. Также при достижении определенной плотности распределения бактерий в объёме воды эффективность процесса фотолиза снижается [30]. Эти сложности обуславливают поиск других «зеленых» методов получения водорода из воды.

1.2.3 Методы получения водорода из воды

Вода – один из наиболее распространенных видов сырья на Земле и может использоваться для производства H_2 методами электролиза, термолиза и фотоэлектролиза. Если требуемая энергия поступает из возобновляемых источников энергии, то получаемый водород можно будет отнести к «зеленому».

Реакция расщепления воды протекает произвольно при температурах свыше 1700 °C при 1 МПа, что требует высоких энергетических затрат. В связи с этим используются электрохимические методы получения водорода, требующие для своего осуществления создания разности потенциалов 1,23 В (+ потенциал перенапряжения, который зависит от природы материала и электролита). Электролизер состоит из гальванической цепи – катода и анода, уровни Ферми которых должны быть больше и меньше потенциалов окислительно-восстановительных пар H_2/H_2O и H_2O/O_2 соответственно [31]. Уровни Ферми металлических электродов регулируются внешним источником постоянного тока. В случае возникновения достаточной разности электрохимических потенциалов электродов на катоде протекает реакция выделения водорода, которая описывается уравнением (1.15), а на аноде – реакция выделения кислорода, приведенная в уравнении (1.16):

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \text{(полуреакция выделения водорода)} \qquad (1.15)$$

$$2OH^- + 2h^+ \rightarrow {}^1\!/_2\, O_2 + H_2O \text{ (полуреакция выделения кислорода)} \qquad (1.16)$$

На сегодняшний день широко распространёнными технологиями электролиза являются протонообменные мембраны (ПОМ) и твердооксидные электрохимические ячейки (ТОЭЯ).

На рисунке 1.1 представлена схема получения водорода в ПОМ электролизере. На аноде протекает реакция окисления воды, в результате которой выделяется кислород и протоны. Ионы водорода проходят через обменно-протонную мембрану, разделяющую анод и катод. На катоде согласно реакции, приведенной на рисунке 1.1, образуется H_2 [32].

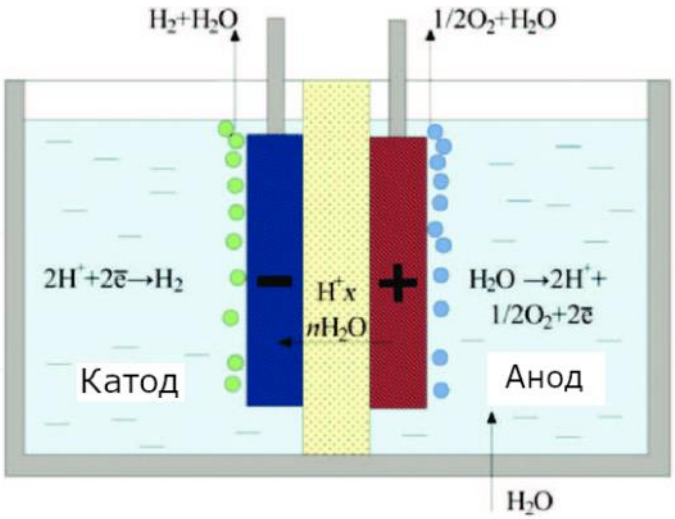


Рисунок 1.1 – Схема электролизера с ПОМ

ТОЭЯ, схематично приведенная на рисунке 1.2, состоит из двух пористых электродов, которые разделены керамическим материалом с ионным типом проводимости (твердотельным электролитом). Со стороны катода подаётся пар. Молекулы воды, диффундируя к местам реакции на катоде (границе катод/твердотельный электролит), диссоциируют на газообразный водород и ионы кислорода. Разность потенциалов между границами раздела катод/электролит и анод/электролит, создаваемая источником постоянного тока, активизирует процессы диффузии O^{2-}. Ионы переносятся через оксид с подвижной подрешеткой кислорода к поверхности анода, где окисляются до молекулярного кислорода [33].

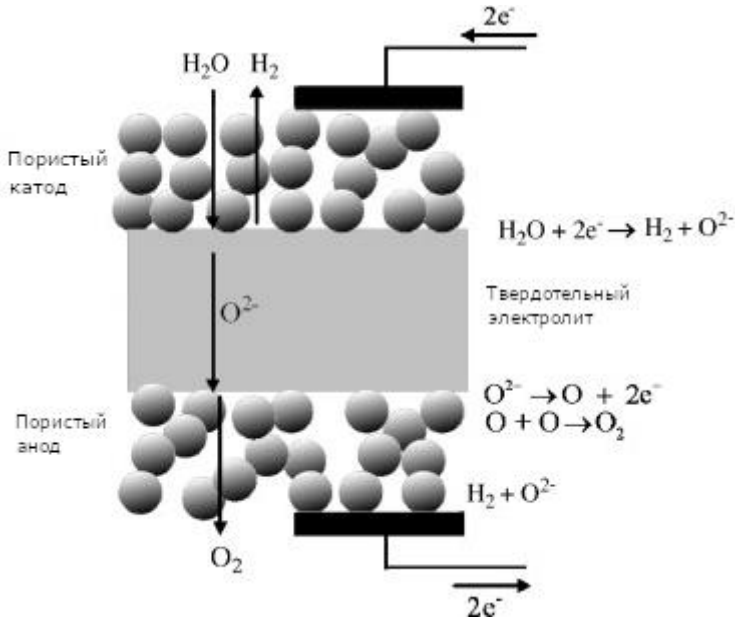


Рисунок 1.2 – Схема получения водорода в ТОЭЯ

Поскольку процесс происходит при повышенных температурах, помимо химической стабильности материалов необходимо, чтобы коэффициенты линейного термического

расширения материалов были близки. В случае большого различия вероятно разрушение электролизера из-за возникающих термических напряжений.

В качестве электродов, как правило, используются пористые материалы на основе Ni, а электролита – иттриевая керамика [34]. Основным недостатком ТОЭЯ является высокая температура процесса (900 – 950 °С), которая для обеспечения нулевого «углеродного» следа должна быть реализована за счёт альтернативных источников, что существенно увеличивает себестоимость производимого газа.

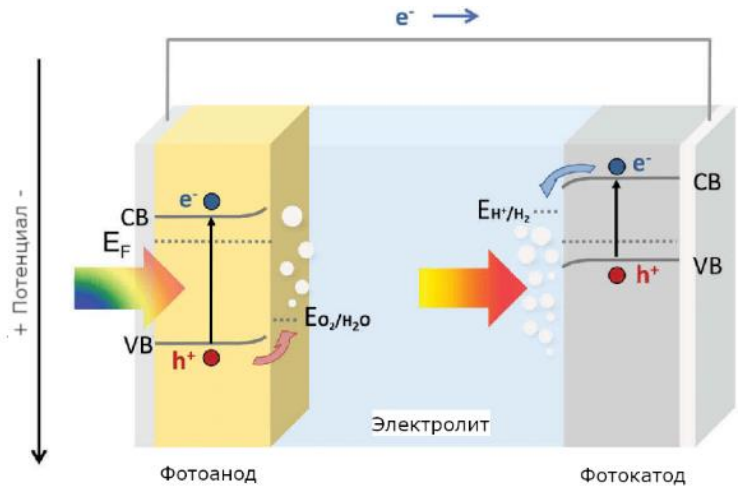
Суть фотоэлектролиза заключается в преобразовании солнечного света в химическую энергию, которая затрачивается на расщепление воды. Процесс происходит в фотоэлектрохимической ячейке с двумя или одним фотоэлектродами. В случае использования одного фотоэлектрода необходимая разность потенциалов для протекания реакции достигается приложением дополнительного потенциала при помощи внешнего источника постоянного тока. Этот метод отвечает всем требованиям «зеленого» метода получения водорода, поскольку:

- в качестве сырья для получения водорода используются водные растворы, которые относятся к возобновляемым;

- используемые источники энергии могут быть альтернативными [35].

На рисунке 1.3 приведена принципиальная схема тандемной фотоэлектрохимической ячейки. В подобных ячейках используется два полупроводниковых электрода. В качестве фотоанода используются полупроводники n-типа, полупроводники p-типа выступают в роли фотокатода. Запрещенные зоны фотоанода и фотокатода должны включать потенциалы окислительно-восстановительных пар O_2/H_2O и H^+/H_2 соответственно. При освещении фотоэлектродов солнечным светом в них генерируются избыточные электронно-дырочные пары за счет поглощения электроном квантов света с энергией больше ширины запрещенной зоны и его переходом из валентной зоны в зону проводимости. Избыточные дырки в фотоаноде диффундируют к границе раздела электролит/фотоанод, в результате генерируются протоны и молекулярный кислород. Электроны по цепи диффундируют к фотокатоду. Возникающая разность потенциалов между поверхностями фотоэлектродов активизирует диффузию протонов к границе раздела электролит/фотокатод, где они окисляются до молекулярного водорода. Для самопроизвольного процесса фотоэлектролиза ширина запрещенной зоны должна превышать изменение энергии Гиббса (1,23 эВ) [36, 37].

В случае реализации схемы с одним фотоэлектродом в цепь включается фотовольтаический элемент, который позволяет регулировать уровень Ферми второго электрода.



E_F – уровень Ферми, $E_{O2/H2O}$ – потенциал окислительно-восстановительной пары O_2/H_2O, $E_{H^+/H2}$ – потенциал окислительно-восстановительной пары H^+/H_2, VB – потолок валентной зоны, CB – дно зоны проводимости, e^- – электрон, h^+ – дырка

Рисунок 1.3 – Схема генерации водорода в тандемных фотоэлектрохимических ячейках

Производительность фотоэлектрохимической ячейки оценивается по значению эффективности преобразования солнечной энергии в водород (СВВ (STH – solar to hydrogen)), которая определяется по формуле:

$$\eta_{(CBB)}=j_ф*(1{,}23-V_{прил})/I, \quad (1.17)$$

где $j_ф$ – плотность фототока, А/м^2;

$V_{прил}$ – приложенный потенциал между анодом и катодом, В;

I – плотность светового потока, Вт/м^2.

Эффективность СВВ связана с количеством водорода, выделяемого в процессе фотоэлектролиза уравнением:

$$\eta_{(CBB)}=n_{H2}*G^0_{f,H2}/I, \quad (1.18)$$

где n_{H2} – скорость генерации водорода, моль/(м^2·с);

$G^0_{f,H2}$ – энергия образования водорода из воды (273 кДж/моль)

1.2.4 Сравнительный анализ методов получения водорода

Все методы, описываемые в пункте 1.2.1, в качестве сырья и основного источника энергии для получения водорода используют полезные ископаемые, которые относятся к невозобновляемым источникам. Средняя стоимость 1 кг водорода, производимого методом риформинга, варьируется в диапазоне от 1,5 до 4 долларов в зависимости от наличия систем

хранения и улавливания CO_2, использования и сложности производства катализаторов [38]. Затраты на производство водорода методом частичного окисления оцениваются в пределах 1,6 – 6 долларов за килограмм [39]. В случае получения водорода методом пиролиза метана стоимость килограмма водорода составляет от 1,7 до 4 долларов [40].

Побочными продуктами реакции методов риформинга и частичного окисления является углекислый газ. В процессе пиролиза, в случае использования катализаторов на основе никеля и железа, появляется возможность получать из метана водород и углеродные нанотрубки [41]. В связи с этим водород, получаемый пиролизом, имеет меньший «углеродный» след в сравнении с методами риформинга и частичного окисления. Так, на тонну водорода, произведенного методом риформинга, в атмосферу выделяется порядка 13 тонн CO_2, при использовании метода газификации угля – 25 тонн CO_2, при пиролизе метана – менее 5 тонн [42].

Таким образом, пиролиз углеводородов оказывает наименьшее влияние на локальный климат. С учетом наличия в ряде стран увеличивающихся «углеродных» сборов [43] себестоимость водорода, производимого методами риформинга и частичного окисления может увеличиться. Эти факторы делают метод пиролиза более предпочтительным по сравнению с основными промышленными методами получения водорода. Однако использование в методе невозобновляемых источников энергии не позволяет отнести его к экологически безопасным. Более того, по мере уменьшения запасов полезных ископаемых данный метод также будет становиться дороже. В результате этого роль основных методов получения водорода могут занять «зеленые» методы, использующие в качестве сырья и источника энергии возобновляемые ресурсы.

К основным возобновляемым источникам сырья относятся биомасса и вода. Основными методами получения водорода из биомассы относят пиролиз биомасс и газификацию биомассы. Эти процессы протекают при меньших температурах по сравнению с методами парового риформинга, частичного окисления и пиролиза углеводородов. Средняя стоимость синтез газа, получаемого данным методом, составляет около двух долларов за килограмм [44]. Увеличение содержания водорода в синтез газе достигается за счет повышения эффективности работы катализаторов. Главными недостатками данного метода являются существенная зависимость выхода водорода от вида сырья и возможность более дешевой переработки биомассы в материалы, которые используются в строительстве. Водород, получаемый биофотолизом, также имеет себестоимость около двух долларов за килограмм. Этот метод оказывает минимальное влияние на окружающую среду и позволяет получать водород высокой чистоты. Однако данный способ крайне чувствителен к температурам и составу воды.

С увеличением мировой электрификации и наличием большого количества разработок альтернативных способов получения электроэнергии методы электролиза привлекают всё

большее внимание. На данный момент данная группа методов имеет наибольшую себестоимость – порядка 2,5 – 6 долларов за килограмм H_2. Эти методы обладают теми же преимуществами, что и биофотолиз, но производительность данного метода может стать значительно выше. При этом существует возможность управлять скоростью получения водорода.

Метод фотоэлектролиза основан на использовании солнечной энергии в химической реакции. Главным его недостатком является низкая эффективность преобразования солнечной энергии в водород (СВВ (STH)). Аналитические работы показывают, что при СВВ более 10 %, сроке службы фотокатализатора более 10 лет и масштабировании метода можно достичь стоимости 2 – 4 доллара за килограмм водорода. Вывести процесс фотоэлектролиза для получения водорода из воды на достаточный для применения в промышленности уровень может разработка фотоэлектрохимической ячейки с использованием фотоэлектрода повышенной эффективности [45].

Таким образом, концепция получения водорода методом фотоэлектролиза является достаточно перспективной, и в случае разработки высокоэффективных фотоэлектродов данный способ может стать коммерчески привлекательным.

1.3 Методы очистки сточных вод от органических загрязнений

Основными антропогенными источниками органических загрязнений являются заводы текстильной промышленности, сельское хозяйство, фармацевтика и животноводство. К наиболее распространенным органическим загрязнителям относятся пестициды, бензолы, инсектициды, соли и эфиры ортофталевой кислоты, азотосодержащие соединения. Попадание через воду и пищу данных веществ или побочных продуктов их распада в тело человека повышают риск рака, заболеваний центральной нервной системы, заболеваний крови и др. [46]. Например, использующийся до 70-х годов XX века для защиты агрокультур дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ) оказал существенное влияние на поколение женщин, у матерей которых во время беременности в крови содержался ДДТ, увеличив риск ожирения и рака молочной железы [47]. Такое существенное влияние органических загрязнителей на здоровье человека делает актуальным разработку эффективных способов очистки сточных вод.

Для оценки общего содержания органических примесей в воде используются показатели биохимического (БПК) и химического потребления кислорода (ХПК) [48].

На данный момент для удаления примесей используются фильтрация, биологические и окислительные методы. При этом превращение токсичного химиката в относительно безвредные вещества осуществляют только две группы методов (биологические и окислительные).

1.3.1 Биодеградация

Методы биоразложения являются наиболее экономически выгодными. Эти методы подходят для очистки сточных вод от растворимых в воде органических примесей. Биологические методы разделяют на аэробный и анаэробный [49].

В аэробной биодеградации ключевой реакцией является окисление органического вещества, которое катализируется оксигеназами и пероксидазами. Продукты этой реакции (спирты, альдегиды и жирные кислоты) преобразуются в клеточную биомассу, CO_2 и H_2O [50, 51].

Анаэробный процесс разложения органических соединений разделяется на 3 основных стадии: гидролиз, ферментация и метаногенез [52].

На первом этапе происходит расщепление органических полимеров на мономеры, на втором – мономеры превращаются бактерией в уксусную кислоту и/или ацетаты, водород и углекислый газ – эти процессы осуществляют эубактерии и анаэробные грибы. На третьем этапе метаногены (археи) используют уксусную кислоту и/или ацетаты в качестве донора электронов, преобразуя кислоту в метан и углекислый газ. Также реализуется реакция, в которой водород

используется в качестве донора, а CO_2 в качестве акцептора электронов – продуктами этой реакции являются вода и метан [53].

Аэробные процессы эффективны при очистке вод с низким содержанием загрязняющих веществ (ХПК < 1000 мг/л), для более грязных сточных вод используется анаэробный процесс. Однако качество воды после этого процесса остаётся достаточно низким и требует дополнительной обработки. Связи с этим используются комбинированные системы водно-болотных угодий [54].

Недостатками этого метода являются невозможность перерабатывать данным способом фармацевтические препараты и средства личной гигиены [55], чувствительность к изменению внешних условий (температура, pH, химический состав воды), необходимость длительного времени удерживания определенного объёма воды [54].

Ряд исследователей предлагают внедрение в систему очистки биореакторов, в которых эти условия будут стабилизированы. Однако данные системы имеют существенно большие капитальные и операционные затраты в сравнении с классической системой [56].

1.3.2 Окислительные методы очистки

Окислительные методы очистки основаны на разложении органических веществ при помощи сильных окислителей (O_2, H_2O_2 и O_3 и др.)

Метод окисления в сверхкритической воде заключается в переводе воды в сверхкритическую область ($P_{кр}$ 21,9 МПа, $T_{кр}$ 374 °С). При таких Р-Т параметрах в воде коэффициент диффузии близок к коэффициенту диффузии в водяном паре, растворимость органического вещества и окислителя (кислород, H_2O_2) увеличивается. Таким образом, реализуется гомогенная реакция, которая существенно быстрее гетерогенной [57, 58]. В реакторах без катализатора температура процесса составляет порядка 600 °С, введение катализаторов на основе оксидов переходных металлов (TiO_2, CuO, Fe_2O_3, MnO_2 и др.) позволяют снизить температуру процесса. Так, введение в реактор наночастиц α-Fe_2O_3 позволило снизить температуру в реакторе до 380 °С с сохранением скорости реакции [59]. Выбор данных веществ в качестве катализаторов связан с тем, что поверхностные атомы металлов этих оксидов могут изменять степень окисления, что ускоряет целевую реакцию, также они не токсичны, стабильны в условиях протекания процесса [60]. Использование катализаторов на основе никеля позволяет проводить процесс газификации (получения синтез газа) в сверхкритической воде в случае, если используются отходы лесопильного, бумагодельного производства или пищевой промышленности [61 – 63].

К недостаткам данного метода можно отнести достаточно высокое давление и агрессивную среду, что определяет высокие требования к материалу реактора, его герметизации, а также сложности вызывает обеспечение равномерного разогрева, введение реагентов, необходимость постоянной очистки реактора от сажи и нерастворимых осадков. Всё перечисленное выше делает капитальные и операционные затраты для данной технологии достаточно высокими [64].

Механизм очистки от органических примесей озоном (озонирование) основан на:

– непрямом окислении –взаимодействии с радикалами OH^-, образующимися в результате саморазложения озона в водном растворе;

– озонолизе – формировании нестойких соединений органических веществ с озоном;

– гомогенном катализе реакции растворенного кислорода с примесями.

Озонирование также обладает обеззараживающим эффектом. В разработанной схеме глубокой очистки МосводоканалНиипроектом озонирование позволяет снизить содержание БПК на 60, ХПК на 40, ПАВ на 90 и фенолов на 40 % при обработке озоном 15 минут и дозе 25 мг/л [65].

К главным недостаткам озонирования можно отнести высокие энергозатраты на электросинтез озона.

Другой применяемый для очистки вод окислитель (H_2O_2) получается путем электролиза растворов серной кислоты, что также делает его достаточно дорогим.

В результате диссоциации перекиси водорода образуется H^+ и HO_2^-. Вместе с тем разложение органических веществ эффективнее осуществляется радикалами OH^-. Для этого может осуществляться реакция Фентона, в которой ионы железа используются как гомогенные катализаторы:

$$Fe^{2+}+H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+}+OH^{\bullet}+OH^- \quad (1.19)$$

$$OH^{\bullet}+H_2O_2 \rightarrow H_2O+HO_2^{\bullet} \quad (1.20)$$

$$HO_2^{\bullet}+H_2O_2 \rightarrow H_2O+O_2+OH^{\bullet} \quad (1.21)$$

Описанные выше процессы могут быть ускорены при воздействии на раствор ультрафиолетовым излучением (фото-фентон) и проведением процесса в электрохимической ячейке (электро-фентон). В частности, при осуществлении реакций фото Фентона ионы Fe^{3+} могут окисляться до Fe^{2+} согласно реакции (1.22) [66] и вновь участвовать в реакции (1.19):

$$Fe^{3+}+hv+H_2O \rightarrow Fe^{2+}+H^{+}+OH^{\bullet} \quad (1.22)$$

Главным недостатком используемого в реакции Фентона катализатора является узкий диапазон pH (2–3.5), в котором ионы Fe^{3+} не осаждаются из раствора. Эту проблему можно решить, используя гетерогенные катализаторы, которые могли бы выполнять роль донора и акцептора электронов, например, фотокатализаторы.

1.3.3 Фотокатализ

Под фотокатализом понимают ускорение химической реакции при воздействии на катализатор потока света.

Процесс фотокатализа можно разделить на 4 основных этапа:

1) генерация электронно-дырочных пар излучением с энергией, превышающей запрещенную зону полупроводника;

2) разделение носителей заряда;

3) перенос заряда через границу твердое тело/электролит;

4) участие электронов и дырок в процессе прямого и непрямого окисления органических примесей [67].

Для протекания процесса прямого окисления окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) органического вещества должен находиться в диапазоне потенциалов запрещенной зоны. Например, ОВП метиленового синего составляет 0,17 относительно стандартного водородного потенциала. К полупроводникам, способным окислять данное вещество, относятся α-Fe_2O_3, TiO_2, WO_3 [68]. Непрямое окисление осуществляется за счёт взаимодействия фотодырок с молекулами воды и фотоэлектронов с растворенным кислородом, что приводит к образованию в растворе радикалов $O_2^{-\bullet}$ и $OH^{\bullet}$ согласно уравнениям (1.23) и (1.24) [69]. Супероксид и гидроксильный радикал взаимодействуют с загрязнителем, разлагая его на CO_2 и H_2O [70].

$$H_2O + h^{+} \rightarrow H^{+}+OH^{\bullet} \quad (1.23)$$

$$O_2+ e^{-} \rightarrow {}^{*}O_2^{-} \quad (1.24)$$

Добавление в загрязненную воду перекиси водорода позволяет ускорить процесс деградации органических загрязнений за счёт генерации дополнительных окислителей согласно реакции (1.25)

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^- + OH^\bullet \quad (1.25)$$

1.3.4 Сравнительный анализ методов очистки воды

Биологические методы очистки являются наиболее экономически выгодными. Однако данные способы не позволяют снизить содержание ряда органический загрязнений. Таким образом, данные методы не позволяют достичь максимальной минерализации органических веществ. В связи с этим возникает необходимость применять более дорогие и эффективные способы очистки воды. Согласно исследованию [71] при степени минерализации органических веществ 99 % наиболее экономически привлекательным способом из сравниваемых является электро-фентон. Данные об общей стоимости представлены в таблице 1.2.

Сравнительно низкая стоимость метода электро-фентона связана с реализацией реакции анодного окисления, в результате которой на поверхности анода генерируются дополнительные гидроксильные радикалы [72]. Процессы электро- и фото-фентона более выгодны в сравнении с классическим в связи с тем, что в данных условиях снижается количество осаждаемого Fe^{2+}, и, следовательно, затраты на его удаление.

На данный момент технико-экономической оценки фотокаталитического процесса очистки воды от органических загрязнителей в литературе не представлено. Однако учитывая схожесть механизма электро-фентона и фотокатализа, который заключается в участии сгенерированных в твердом теле носителей заряда в процессе создания дополнительных гидроксильных радикалов, а также отсутствие необходимости введения в раствор железосодержащих солей, можно предположить, что фотокатализатор с высокой плотностью фотогенерированных носителей заряда и высокой эффективностью их разделения сделает фотокаталитический процесс удаления органических примесей из воды экономически конкурентноспособным.

Таблица 1.2 – Стоимость процесса очистки воды от органических загрязнений при максимальной минерализации

Название метода	Стоимость, €/($м^3$·грамм общего органического углерода)
Озонирование	3203
Фентон	937
Фото-фентон	616
Электро-фентон	125
Фотоэлектро-фентон	531

1.4 Материалы для фотокатализаторов

В разделах 1.2 и 1.3 показано, что в процессах очистки вод от органических загрязнителей и получения водорода многообещающими с позиции энерго- и ресурсосбережения технологиями являются фотокаталитическая очистка и фотоэлектролиз воды. Для двух этих методов требуются материалы со схожими свойствами. В обоих случаях для осуществления данных процессов требуются материалы, в которых потенциал потолка валентной зоны ниже окислительно-восстановительных потенциалов (ОВП) O_2/H_2O, $O_2/^{\bullet}O^-_2$ и/или $H_2O/^{\bullet}OH$ и $H_2O_2/^{\bullet}O^-_2$, $H_2O_2/^{\bullet}OH$ (в случае проведения процесса с добавлением H_2O_2), а потенциал дна зоны проводимости – выше. Положение запрещенных зон наиболее широко используемых в качестве фотокатализаторов полупроводниковых материалов относительно соответствующих ОВП приведены на рисунке 1.4. Рисунок составлен на основе данных [73 – 78]. Эффективность фотокатализатора зависит от процессов, происходящих в объёме материала при освещении солнечным светом, связанных с генерацией и рекомбинацией носителей заряда, и на границе раздела полупроводник/электролит, определяющих переход дырок из твердого тела в электролит.

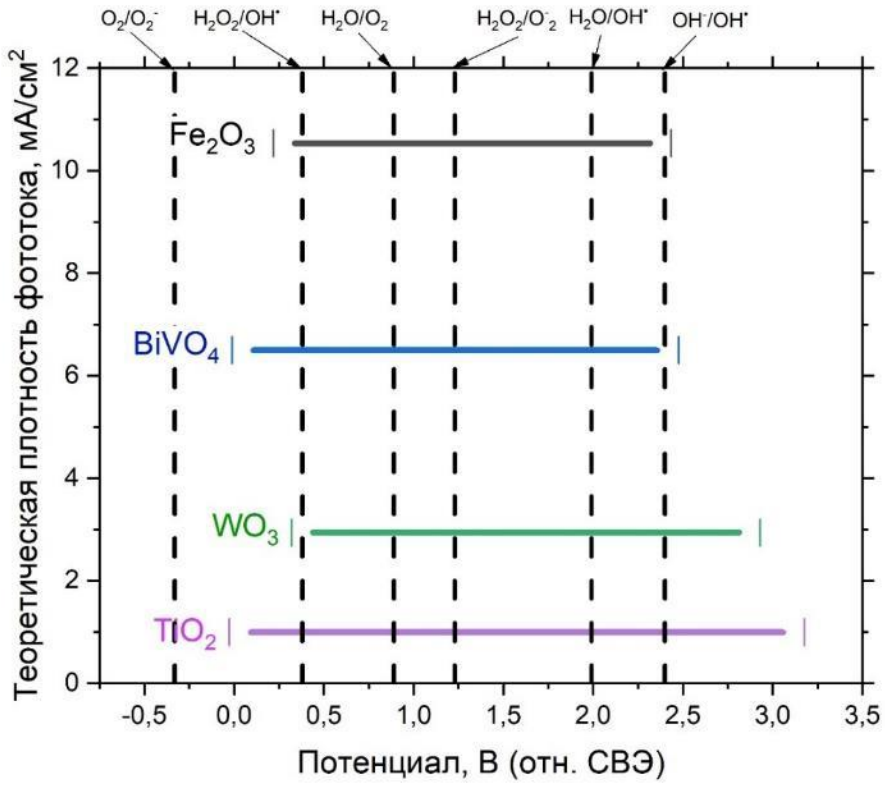
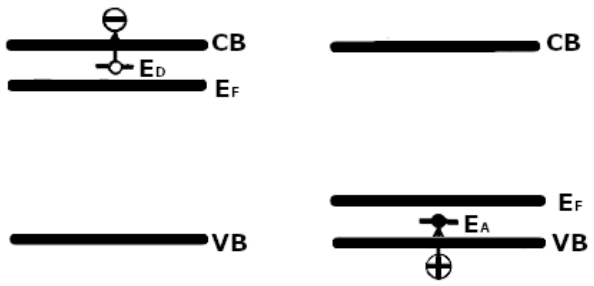


Рисунок 1.4 – Положения валентных зон и зон проводимости относительно целевых потенциалов реакций, проходящих на фотоаноде в фотоэлектрохимической ячейке и на фотокатализаторе при деградации органических загрязнителей в водных растворах

В полупроводнике с добавкой примеси-донора (полупроводник n-типа) концентрация электронов проводимости оказывается много выше концентрации дырок. Так, электроны вносят определяющий вклад в проводимость полупроводника n-типа и поэтому называются основными носителями. В полупроводнике с примесной проводимостью уровень Ферми сдвинут к границе зоны основных носителей: в полупроводнике n-типа – ближе ко дну зоны проводимости, а в полупроводнике p-типа – к потолку валентной зоны. На рисунке 1.5 приведена схема энергетической структуры с данными типами проводимости.



E_D и E_A – уровни энергии примеси донорного и акцепторного типа соответственно

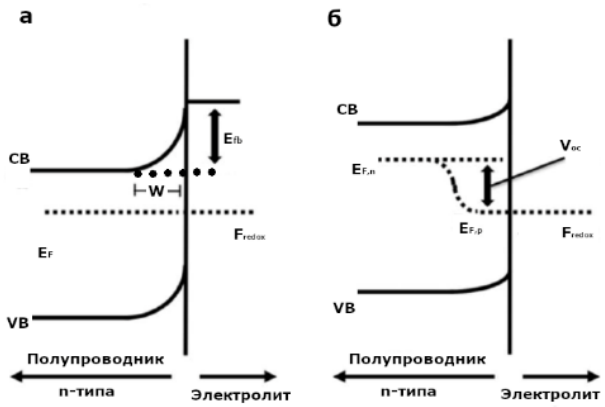
Рисунок 1.5 – Зонная энергетическая структура полупроводников с n и p типами проводимости

В полупроводнике, находящемся в контакте с электролитом, заряд не сосредоточен на поверхности тела, а образует заряженную область у поверхности – слой пространственного заряда (обедненный слой). Толщина слоя пространственного заряда зависит от полного скачка электростатического потенциала в пределах заряженной области (Φ_{sc}) В области пространственного заряда границы энергетических зон изогнуты. При $\Phi_{sc} > 0$ – изгиб зоны вниз, при $\Phi_{sc} < 0$ – вверх. В системе полупроводник/водный раствор концентрация как основных, так и неосновных носителей у поверхности полупроводника ниже, чем концентрация основных носителей в объеме. Данный объем указан на рисунке 1.6 (W) и называется обедненным слоем. В этом случае изгиб зон в полупроводниках n-типа направлен вверх, а для полупроводников p-типа – вниз.

На рисунке 1.6 схематично представлено изменение состояния границы раздела n-полупроводник/электролит. При установлении равновесного состояния на границе раздела поверхность фотоанода будет иметь избыточный положительный заряд, а раствор – избыточный отрицательный, таким образом, $\Phi_{sc} < 0$, что, как было описано выше, приводит к изгибу зон вверх.

При освещении светом с энергией квантов больше энергии электронного возбуждения полупроводника его электронная система переходит в неравновесное состояние. Энергия

возбуждения межзонных переходов равна ширине запрещенной зоны (E_g). Поглотив квант света, электрон валентной зоны переходит в зону проводимости. Это приводит к образованию квазиуровней электронов и дырок. В обедненном слое дырки и электроны движутся во взаимно-противоположных направлениях: дырки – к поверхности и участвуют в соответствующей реакции, а электроны – в объём полупроводника n-типа. Это приводит к частичному «разгибанию» зон из-за образования электрического поля. Изменение дна зоны проводимости и потолка валентной зоны приводит к относительному изменению других потенциалов, что регистрируется экспериментально – при освещении наблюдается падение потенциала разомкнутой цепи для n-полупроводников. Максимально возможное падение определяется потенциалом плоских зон. В p-полупроводниках основные носители заряда (дырки) ведут себя так же, как и основные носители (электроны) в n-полупроводниках. Таким образом, в p-полупроводнике изгиб зон на границе с электролитом направлен вниз, а при освещении потенциалы смещаются вверх. По этим причинам полупроводники n-типа используются в качестве фотокатализаторов окислительных реакций [79 – 81].



W – пространство обедненного слоя, E_{fb} – потенциал плоских зон, $E_{F,n}$ – квазиуровень Ферми электронов, $E_{F,p}$ – квазиуровень Ферми дырок, F_{redox} – потенциал окислительно-восстановительной реакции окисления воды, V_{oc} – фотопотенциал

а – равновесное состояние границы раздела фотоанод/электролит в темноте, б – квазиравновесное состояние границы раздела фотоанод/электролит при освещении

Рисунок 1.6 – Состояние границы раздела фотоанод/электролит до и после освещения светом

Не все фотогенерированные дырки достигают поверхности фотокатализатора и участвуют в реакции по причине рекомбинации. Выделяют 3 основных механизма рекомбинации [82]:

1) прямая рекомбинация, происходящая в результате аннигиляции фотогенерированной электронно-дырочной пары;

2) объёмная рекомбинация, происходящая на точечных и линейных дефектах («ловушках»);

3) поверхностная рекомбинация – попадание носителя заряда в «ловушку», которая находится на поверхности фотокатода.

Процессы, происходящие на границе раздела, не только влияют на эффективность процесса фотоэлектролиза, но и определяют возможность фотокоррозии при анодной или катодной поляризации фотоэлектрода. Реакциям анодного (протекающих с участием электронов) и катодного (с участием дырок) растворения можно приписать определенный уровень электрохимического потенциала ($E_{dec,n}$ и $E_{dec,p}$). В случае, если E_F полупроводника достигает $E_{dec,n}$ при анодной поляризации, данный полупроводник будет термодинамически неустойчив. Однако данная реакция, как правило, имеет скорость ниже, чем реакция разложения воды или генерации окислительного радикала. Например, оксиды титана и вольфрама повержены анодному разложению, но реакция окисления воды протекает быстрее, что и защищает данные фотоаноды от разложения [83, 84].

Таким образом, высокоэффективный фотокатализатор или фотоанод – это материал, обеспечивающий максимальное количество «дырок», участвующих в реакции в единицу времени. Количество сгенерированных электронно-дырочных пар зависит от коэффициента поглощения света в области длин волн с энергией большей или равной ширине запрещенной зоны полупроводника. Количество носителей заряда, которые перейдут в раствор, будет зависеть от степени рекомбинации, которая определяется подвижностью носителей заряда, эффективностью их разделения и длиной диффузионного пути, а также площадью реакционной поверхности. Способы увеличения поглощательной способности и снижения рекомбинации фотогенерированных носителей заряда связаны с изменением структуры и состава материала, осуществляемым за счёт использования различных методов и режимов его получения и допирования. Четыре наиболее распространенных фотокатализатора (TiO_2, WO_3, $BiVO_4$ и Fe_2O_3) имеют ряд недостатков, снижающих их эффективность. Способы преодоления этих недостатков будут рассмотрены ниже.

1.4.1 TiO_2

Возможность практического применения фотокаталитических свойств материалов впервые была показана в 50х – 60х годах XX века научными группами Тетерина и Филимонова в реакциях фотоокисления изопропанола. В этих работах использовался материал на основе TiO_2. Затем работы Фукусимы и Хонды продемонстрировали, что фотоактивность данного материала может быть использована в фотоэлектрохимическом способе получения водорода, где оксид

титана использовался как фотоанод. С этого момента данный материал привлек внимание широкого круга исследователей [85].

Анатаз обладает широкой запрещенной зоной (3.2 эВ), что существенно сокращает диапазон длин волн света (до 387 нм), облучение которыми приводит к генерации избыточных электронно-дырочных пар. Этот диапазон составляет порядка 3 – 6 % солнечного спектра [86]. TiO_2 обладает достаточно высокой подвижностью дырок (100 $см^2/(В·с)$), удовлетворительной длинной диффузии носителей заряда (10 – 100 нм). Однако по причине узкого диапазона поглощения длин волн теоретическая плотность фототока составляет порядка 1 – 2 $мА/см^2$ [87].

Наиболее часто исследуются фотокатализаторы на основе TiO_2 в виде сферических частиц, наностержней и нанотрубок [88 – 90]. Морфология частиц в первую очередь влияет на площадь реакционной поверхности и коэффициент поглощения.

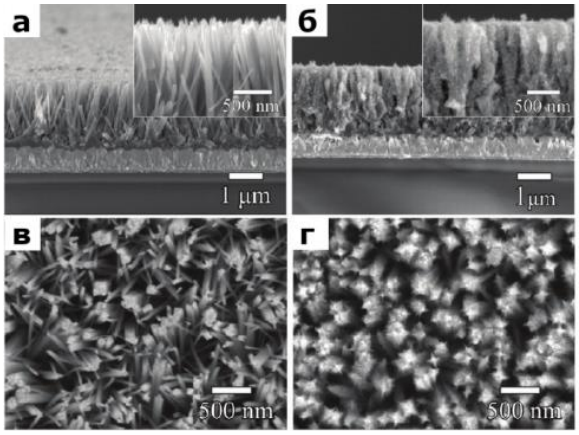
Стоит отметить, что TiO_2 обладает достаточно низкой смачиваемостью водными растворами (угол смачивания составляет порядка 100°) [91], что могло бы снижать площадь контактной поверхности наноструктурного материала с жидкостью ввиду реализации состояния Касси. Однако под длительным действием ультрафиолетового излучения на материал, смоченный водным раствором, поверхность гидрофилизуется, и угол смачивания снижается до 0° [92].

Формирование пленок из сферических наночастиц делает её структуру мезопористой. Переход к таким структурам позволяет увеличить коэффициент поглощения света за счёт большего рассеяния и площадь контакта с реакционной средой. Также подобные структуры позволяют уменьшить путь, который необходимо преодолеть фотогенерированному носителю заряда для участия в соответствующей реакции. К недостаткам структур на основе сферических наночастиц относят высокое среднеквадратичное отклонение среднего размера, что в некоторых случаях не позволяет достичь высокой воспроизводимости результатов [93, 94].

В связи с этим получили развитие методы выращивания пленок на основе наностержней и нанотрубок. Одним из способов получения массивов нанотрубок является анодирование титановой фольги. Этот метод позволяет получать материал с узким распределением пор и толщин стенок по размерам. Полученная на поверхности металла пленка отделяется ультразвуковыми методами и используется в качестве фотокатализатора [95]. Исследования фотоэлектрохимической активности данного материала показывают, что при потенциале 1,23 В (отн. ОВЭ) в щелочных водных растворах значения фототока составляют от 50 до 150 $мкА/см^2$, при этом материал на основе сферических наночастиц демонстрирует значения фототока порядка 25 $мкА/см^2$ [96]. Влияние морфологии на фотокаталитические свойства также заметно в исследованиях фотокаталитической деградации метиленового синего (данная реакция часто используется в качестве модельной). В [97] показано, что константа скорости реакции массива

нанотрубок, полученных анодированием, на порядок выше наночастиц TiO_2 и равна 0,012 мин$^{-1}$. Достаточно часто практически целесообразно размещать фотокатализатор на прозрачных подложках (стеклах с токопроводящим (FTO ($F:SnO_2$) или ITO ($(In_2O_3)_{0,9} – (SnO_2)_{0,1}$)) слоем, например, при его использовании в фотоэлектрохимических ячейках. Золь-гель, гидротермальный и CVD методы, которые могут быть использованы для осаждения пленок, зачастую не позволяют создавать массивны параллельно направленных нанотрубок с достаточной монодисперсностью пор и стенок [98]. В этом случае на подложку предварительно наносится слой металлического титана и затем анодируется. В [99] титановая пленка была нанесена на токопроводящую подложку методом магнетронного напыления толщиной порядка 1,5 мкм. После анодирования толщина пленки составила 3 мкм. Показано, что параметры оксидной пленки существенно зависят от среднего размера зерна металлической пленки. Наиболее гомогенная оксидная пленка была получена из титанового слоя со среднем размером зерна 80 нм. Эта пленка продемонстрировала плотность фототока порядка 175 мкА/см^2 при потенциале 1,23 В(отн. ОВЭ).

Наностержни, как правило, получают гидротермальным методом [100]. При получении подобных 1D структур имеется возможность вырастить «коралловый» лес, который будет обладать большей удельной поверхностью. В [101] сравнивались фотоэлектрохимические свойства двух структур – обычных и кораллоподобных наностержней, которые представлены на рисунке 1.7. Оптические свойства этих структур слабо различаются, однако плотность фототока при 1,23 В (отн. ОВЭ) в два раза больше у кораллоподобной структуры (0,83 против 0,31 мА/см^2).



а, в – излом и поверхность пленки на основе обычных наностержней;
б, г – излом и поверхность пленки на основе кораллоподобных наностержней

Рисунок 1.7 – СЭМ-изображение поверхности и излома пленок с различной архитектурой

Исследования фотокаталитической деградации метиленового синего показывают, что константа скорости реакции составляет порядка $7 \cdot 10^{-3}$ – 0,05 $мин^{-1}$ [102 – 104].

Ещё одной структурой, повышающей адсорбцию солнечного света, являются полые микросферы. Поглощение солнечного света, как показано на рисунке 1.8, возрастает за счёт множественных актов дифракции и отражения [89].

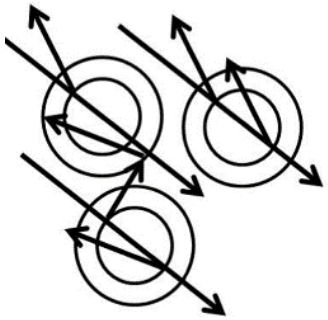


Рисунок 1.8 – Схема взаимодействия потока света с полыми микросферами

Подобные структуры получают темплатными (шаблонными) методами, самосборкой наночастиц, термальным гидролизом и спрей-пиролизом [105 – 107]. В работе [108] были исследованы фотоэлектрохимические свойства пленки на основе полых микросфер, полученных сольвотермическим методом, в водном растворе Na_2SO_4 0.1M (pH = 7). Плотность фототока при 1 В (отн. СВЭ) составила 0,2 $мА/см^2$. Исследования фотокаталитической активности [109] показали, что константа скорости реакции фотодеградации метиленового синего составляет 0,017 $мин^{-1}$.

Следует обратить внимание на факт уменьшения ширины запрещенной зоны в описываемых микросферах до 2,91 эВ [109]. Это может быть связано с повышенной концентрацией кислородных вакансий на границе пора/стенка микросферы.

Управление морфологией фотокатализатора позволяет существенно влиять на поглощательную способность и площадь реакционной поверхности и даже несколько уменьшать значение ширины запрещенной зоны. Однако это не позволяет фотокатализаторам на основе оксида титана поглощать видимый спектр солнечного света. Для этих целей используется модифицирование (допирование). Допирующими элементами выступают переходные, благородные и редкоземельные металлы, а также неметаллы (N, C, S, B и др.). Наиболее эффективны добавки благородных металлов и неметаллов [110].

Так, в работе [111] гидротермальным методом были синтезированы наностержни TiO_2, на которые были «загружены» наночастицы серебра. Содержание Ag в пленке составило порядка 1,25 % (ат.). Эта модификация позволила сузить ширину запрещенной зоны до 2,5 эВ и повысить плотность фототока с 20 до 149 $мкА/см^2$ в водном растворе Na_2SO_4 (pH = 7). Там же по реакции

деградации водного раствора метилоранжа оценивалось влияние состава материала на фотокаталитические свойства. Показано, что введение Ag увеличивает константу скорости реакции на порядок, до значения 0,017 мин$^{-1}$.

Внедрение неметаллических примесей также позволяет повысить фоточувствительность TiO_2 в видимом спектре. В исследовании [112] было осуществлено одновременное легирование пленки на основе наностержней атомами C/N/S, что позволило обеспечить ширину запрещенной зоны 2,2 эВ. Такое значение является наиболее предпочтительным, поскольку позволяет поглощать большую часть солнечного спектра. Модифицирование увеличивало плотность фототока в водном растворе Na_2SO_4 без подачи дополнительного напряжения с 5 до 30 мкА/см^2, а константу скорости реакции деградации метиленового синего с 0,005 до 0,019 мин$^{-1}$.

1.4.2 WO_3

Оксид вольфрама (WO_3) имеет меньшую (2,7 эВ) в сравнении с TiO_2 ширину запрещенной зоны, следовательно WO_3 способен поглощать солнечный свет в видимом диапазоне (до 500 нм), также он имеет большую подвижность электронов (12 см^2/(В·с) для WO_3 и 0.3 см^2/(В·с) для TiO_2). К недостаткам данного материала относят быструю рекомбинацию заряда, высокое сопротивление переносу заряда и нестабильность в щелочных средах. При комнатной температуре он имеет моноклинную структуру [86].

Отличительной особенностью оксида вольфрама является чувствительность ширины запрещенной зоны к структуре. В таблице 1.3 приведены типичные для различных наноструктур значения ширины запрещенной зоны.

Таблица 1.3 – Значения ширины запрещенной зоны для различных WO_3 структур

Структура	Ширина запрещенной зоны, эВ	Источник
Полые микросферы	2,4 – 2,6	[113]
Нанотрубки	2.7	[114]
Ограненные наночастицы	2,5	[115]
Сферические наночастицы	2,4 – 2,7	[115]
Наностержни	2,92	[116]
Нанохлопья	2,51	[116]

Также в работе [117] демонстрируется, что с увеличением толщины пленки WO_3, получаемой электроосаждением, от 258 до 1394 нм ширина запрещенной зоны снижается от 3,05 до 2,6 эВ.

Такие различия в значениях ширины запрещенной зоны связаны с изменением концентрации кислородных вакансий (КВ) в материале [118]. КВ являются донорными примесями в WO_3 [119], что приводит к снижению дна валентной зоны и уменьшению запрещенной зоны.

Исследования влияния кислородных вакансий на фотоэлектрохимические свойства представлены в работах [120, 121]. Показано, что плотность фототока при потенциале 1,23 В (отн ОВЭ) возрастает с 0,8 – 1 до 1,2 – 1,5 мА/см^2. Увеличение фотокаталитической активности продемонстрировано в работах [122, 123], константа скорости реакции после внедрения кислородных вакансий увеличивается с 0,005 до 0,018 мин$^{-1}$.

В обзоре [124] рассмотрены основные элементы, которыми производится модифицирование WO_3 к ним относятся переходные, благородные металлы и неметаллы. Примесные атомы создают энергетические уровни в запрещенной зоне, что приводит к снижению скорости рекомбинации.

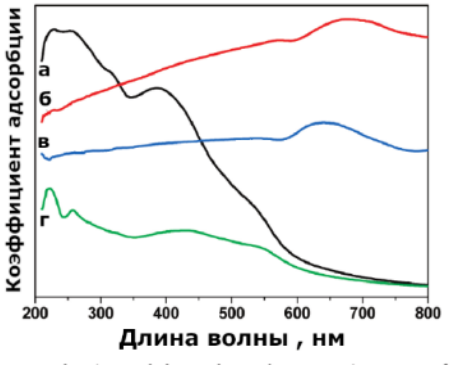
1.4.3 Fe_2O_3

Гематит (α-Fe_2O_3) имеет высокую поглощательную способность света в широком диапазоне длин волн (более 600 нм), нетоксичен и стабилен в широком интервале pH [125]. К главным недостаткам относят низкую электропроводность (10^{-14} См/см^2), короткую длину диффузии носителей заряда (2 – 4 нм), низкий коэффициент поглощения солнечного света.

В обзоре [126] приведено сравнение основных типов наноструктур, используемых в пленочных фотоанодах: дендриты, наночастицы, наностержни, нанотрубки, наноконусы, «цветная капуста». Как отмечалось ранее, морфология оказывает существенное влияние на поглощательную способность солнечного света и площадь реакционной поверхности. Нанопористые материалы на основе α-Fe_2O_3 обладают низким краевым углом смачивания. Так, в [127] показано, что краевой угол смачивания нанопористой пленки гематита водными растворами составляет 169 °. Это связано с реализацией состояния Касси на границе раздела жидкость/твердое тело. Гидрофобность фотоанода приведет к снижению площади контакта между электролитом и электродом, что увеличит сопротивление переноса заряда. При этом сообщений о гидрофилизации поверхности при её облучении солнечным светом не обнаружено. В [128] сообщается, что наибольшей площадью реакционной поверхности обладает пленка на основе частиц в форме цветной капусты. Из рассмотренных структур эта пленка обладает наибольшей шероховатостью. Плотность фототока данного материала, исследуемая в водном растворе 1 М NaOH (pH = 13,6), составляет 1,5 мА/см^2 и является максимальной из

представленных. Результатов исследования фотоанодов на основе α-Fe_2O_3 полых микросфер в литературе не представлено.

Вместе с тем фотокаталитические свойства полых частиц α-Fe_2O_3 активно исследуются [129 – 131]. Подобные структуры демонстрируют высокие значения константы скорости реакции (до 0,2 мин$^{-1}$). Исследования оптических свойств наноструктур α-Fe_2O_3 показывают, что наночастицы имеют наибольший коэффициент адсорбции в ультрафиолетовом диапазоне длин волн, а полые микросферы – в видимом. Спектры поглощения представлены на рисунке 1.9 [132].



а – наночастицы, б – полые микросферы, в – микрокубы, г – наностержни

Рисунок 1.9 – Спектры поглощения для порошков α-Fe_2O_3 различной морфологии

Легирование α-Fe_2O_3 производят для увеличения времени жизни носителей заряда и увеличения пути их диффузии. В качестве допирующих применяется множество элементов (W, V, Nb, Ti, и др). Встраивание этих элементов в решетку гематита приводит к образованию дефекта замещения. Образование неизовалентных примесных дефектов увеличивает число носителей заряда и проводимость.

В литературе представлены экспериментальные данные о влиянии легирования гематита титаном. В статьях описываются эффективность фотоэлектрода на основе Fe_2O_3, модифицированного титаном. Содержание титана составляло 5, 4 и 2,5 %, стоит отметить, что метод модифицирование в каждом эксперименте было различным, поэтому сравнение получаемых фотоэлектродов нельзя назвать в полной мере корректным. Однако, исходя из представленных результатов, наиболее высокой эффективностью обладает фотоэлектрод с содержанием титана 4 %, легирование проводилось методом реактивного баллистического осаждения, который заключается в направлении расплавленного металла на поверхность в атмосфере реактивного газа.

На данный момент существует 2 версии, объясняющие увеличение проводимости при легировании гематита титаном:

- титан выступает в качестве донорной примеси
- происходит процесс поляронного прыжка ($Fe^{+3} + Ti^{4+} \rightarrow Fe^{+2} + Ti^{3+}$) [133].

Как правило, допирование осуществляется введением элемента в прекурсор, а ионно-плазменные методы модифицирования поверхности не рассматриваются. При этом известно, что в процессе бомбардировки поверхности ионами помимо изменения элементного состава приповерхностной области увеличивается концентрация точечных дефектов [134], которые образуют дополнительные энергетические уровни в запрещенной зоне.

1.5 Способы получения объёмных и пленочных фотокатализаторов

В качестве объёмных фотокатализаторов, как правило, применяются наноструктурные материалы для обеспечения высокой контактной поверхности с реакционной средой [135 – 139]. Эта особенность определяет главное требование к методу консолидации – малое время изотермической выдержки. Во всех указанных выше работах используется метод искрового плазменного спекания (SPS– spark plasma sintering), который основан на пропускании импульсного тока через прессовку и приложении нагрузки в процессе спекания. SPS позволяет существенно сократить время спекания, поскольку максимальное количество тепла выделяется в области контакта частиц. В обзоре [140] подробно рассмотрены основные подходы к созданию пористых материалов методом SPS. Выделяется 4 стратегии получения пористых материалов: 1) припекание частиц, 2) припекание полых частиц, 3) спекание с использованием разлагаемой при температурном воздействии фазы и 4) спекание с растворимым порообразователем.

Кроме морфологических изменений, связанных с формированием «шеек», обеспечивающих конструкционную прочность, наблюдаются и структурные изменения. В работе [141] показано, что данный тип обработки повышает фотокаталитическую активность материала за счёт формирования кислородных вакансий в $SrTiO_3$. В качестве разлагающихся порообразователей чаще всего используются органические материалы, которые при нагреве взаимодействуют с оксидами. Это может быть использовано для легирования. В работах [142, 143] тетраполифторэтилен (ПТФЭ) использовался для легирования оксидов WO_3 и $SrTiO_3$ фтором. Подобное легирование увеличивало значение константы скорости реакции разложения метиленового синего на два порядка в сравнении с исходным материалом. В качестве растворимых порообразователей, как правило, используется NaCl. К главным преимуществам этой стратегии можно отнести удобство удаления соли из компакта, возможность регулировать объём и размер пор её дисперсностью.

Методы получения пленок можно разделить на две группы. В первой группе методов формирование структуры пленки главным образом осуществляется в процессе её нанесения. Во второй используется суспензия на основе ранее синтезированного порошка заданной

морфологии, которая затем распределяется по поверхности подложки и проходит термическую обработку.

К первой группе методов можно отнести спрей-пиролиз, магнетронное распыление, химическое осаждение из газовой или жидкой (гидротермальные методы, электроосаждение) фазы, анодирование и др.

Метод магнетронного распыления осуществляется за счёт реализации аномального тлеющего разряда вблизи поверхности мишени, которая распыляется при бомбардировке потоком ионов газа (чаще всего аргона) с энергией порядка 1 – 2 кэВ. Магнетрон оснащен системой постоянных магнитов, которая обеспечивает удержание эмитируемых с катода электронов в области мишени. Данный метод имеет ряд особенностей, осложняющих распыление слабопроводящих (например, оксидов) и ферромагнитных материалов. Для распыления оксидов используется радиочастотное магнетронное распыление (РЧМР). В РЧМР на катод подаётся переменный потенциал. Это предотвращает накопление отрицательного заряда на поверхности слабопроводящей мишени и обеспечивает стабильное горение тлеющего разряда. В работах [144 – 146] данным методом с использованием мишеней Fe_2O_3, TiO_2 и WO_3 соответственно синтезированы тонкие наноструктурные (размер кристаллитов от 20 до 38 нм) пленки заданного состава. К преимуществам этого метода можно отнести возможность регулирования соотношения металла к кислороду (создания кислородных вакансий) за счёт варьирования мощности распыления. Однако получаемые пленки имеют схожую структуру – пленка состоит из равноосных нанокристаллитов. Наряду с РЧМР применяется реакционное магнетронное распыление. Суть этого метода заключается в использовании металлической парамагнитной мишени и реакционного газа (кислорода). В этом случае возможно использование более распространенного источника постоянного напряжения (DC-магнетрон) вместо переменного. В работах [147, 148] данный метод применялся для получения пленок TiO_2 и WO_3. В данном случае концентрация кислородных вакансий изменяется за счёт варьирования соотношения потоков газов Ar_2/O_2 в камеру. При использовании ферромагнитных мишеней (Fe, Co, Ni) применение DC-магнетрона осложняется, поскольку магнитное поле шунтируется мишенью, что приводит к отсутствию формирования стабильного тлеющего разряда. Это устраняется путем разогрева мишени выше температуры Кюри, использования более сложной и мощной системы магнитов или утоньшения мишени. В работе [149] для получения α-Fe_2O_3 пленки использовалась мишень толщиной 2 мм. Формируемая пленка имела толщину порядка 50 нм. Плотность фототока в получаемых пленках составляла порядка десятых долей мА/см^2.

Гидротермальный синтез производится при повышенных температурах и давлении в автоклаве. В автоклав помещается суспензия или раствор на основе воды, минерализатор и подложка. Данным методом, подбирая pH и концентрацию раствора, температуру, давление и

время реакции, можно получить плёнки различной морфологии – от равноосных наночастиц до наностержней и нанотрубок. Для получения пленок TiO_2 в суспензию добавляются наночастицы диоксида титана [101], тетрабутоксититан [150], а в качестве минерализатора HCl и HNO_3. Пленки на основе α-Fe_2O_3 синтезируются с использованием водного раствора хлорида железа и дигидроортофосфата аммония [151] или гидрат аммиака [152]. В работе [153] демонстрируется, что фазовый состав и морфология получаемых частиц может изменяться от гидроксида железа до гематита и от сферических наночастиц до наностержней. Пленки WO_3 получают, используя $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ и HCl [154,155]. Плотность фототока в получаемых пленках составляла от 0,3 до 1 мА/см^2.

Электроосаждение осуществляется в трехэлектродной электрохимической ячейке с использованием электролита, содержащего ионы соответствующего металла. Между рабочим и вспомогательным электродами создаётся разность потенциалов (порядка сотых милливольт). На рабочем электроде создаётся отрицательный потенциал, что приводит к диффузии ионов металла к поверхности подложки, на которой осуществляется взаимодействие Me^+ с O^{2-} или OH^-. Изменение температуры, разности потенциалов, pH и времени процесса позволяет получать пленки с различной морфологией [156]. Для получения пленок оксидов титана используются оксисульфат и хлорид титана, а для Fe_2O_3 – сульфат и хлорид железа [157]. Для изменения pH и ускорения реакции окисления в электролит добавляется H_2O_2 и различные щёлочи.

Анодирование широко используется для создания оксидного слоя на поверхности металла. Процесс производится в двухэлектродной ячейке, рабочий электрод (металлическая фольга) выступает в качестве анода, а вспомогательный используется как катод. Между анодом и катодом создаётся разность потенциалов от 2 до 60 В. В качестве электролита используется растворы различных составов (фторида аммония + полиэтиленгликоль + вода; диметилсульфоксид + смесь солей натрия, магния, калия и др.) [158 – 160]. Данный метод требователен к шероховатости поверхности фольги, поэтому особое внимание уделяется к предварительной подготовке – фольга последовательно полируется абразивами до гритности 2400. Данным методом получают массивы оксидных нанотрубок. Параметры процесса (время анодирования, состав электролита и напряжение) позволяют изменять диаметр, толщину и длину нанотрубки. Как было показано в разделе 1.4.1, для получения массива нанотрубок на поверхности прозрачной подложки с токопроводящим слоем на неё может быть нанесена металлическая пленка.

Ко второй группе методов можно отнести спин-коатинг, нанесение покрытия погружением, метод ракеля, слот-дай коатинг и др. Все эти методы основаны на распределении суспензии по поверхности подложки. В состав суспензии на основе воды или этанола кроме порошка вводятся поверхностно-активные вещества (поливиниловый спирт, полиэтиленгликоль,

глицерин, азотная кислота и др.) [161, 162]. Также суспензия может быть сделана на основе соли, содержащей металл, которая при нагреве на воздухе разлагается с образованием оксида [163]. В методе спин-коатинга подложка закрепляется в центре диска, который может изменять скорость вращения до 10 000 об/мин. На центр подложки, вращающейся со скоростью порядка 100 об/мин, из дозатора подаётся суспензия. Затем скорость вращения увеличивается и суспензия под действием центробежной силы равномерно распределяется по подложке. Толщина пленки в данном методе главным образом регулируется скоростью вращения и составом суспензии. Установки для получения покрытия методом погружения имеют прецизионные столики, которые с различной скоростью перемещаются вертикально. Скорость извлечения подложки из суспензии оказывает влияние на толщину и равномерность распределения пленки [164,165]. Метод ракеля (также doctor blade) наиболее прост. При его реализации на край подложки, закрепленной на плоской поверхности, помещается небольшое количество суспензии, которая затем распределяется по ней ракелем. Метод слой-дай коатинга заключается в нанесении суспензии с использованием щелевидного дозатора, ширина которого больше или равна ширине подложки. Дозатор перемещается параллельно поверхности подложки, распределяя суспензию. Толщина и равномерность нанесения пленки регулируется за счёт расстояния от дозатора до подложки, составом суспензии и скоростью перемещения [166].

Можно заключить, что первая группа методов требует больших капитальных и операционных затрат, в сравнении со второй группой, поскольку большая часть способов получения пленки осуществляется на дорогостоящем оборудовании и вместе с тем имеет большую воспроизводимость, в особенности при нанесении пленок с ориентированной структурой (в виде наностержней, нанотрубок). К преимуществам методов второй группы можно отнести меньшую стоимость и большую вариативность в морфологии частиц, из которых состоит пленка.

1.6 Заключение

В последние годы ведутся активные исследования в области материалов, которые могли бы применяться для очистки воды от органических загрязнений и её расщепления на молекулы кислорода и водорода под действием солнечного света. Эффективность этих процессов зависит от свойств фотокатализатора.

Эффективные фотокатализаторы должны обладать:

- стабильностью в рабочей среде;
- относительно узкой шириной запрещенной зоны, включающей ОВП целевых реакций;
- высокой удельной поверхностью;

- высоким коэффициентом поглощения солнечного света;

- низкой скоростью рекомбинации носителей заряда.

Поиск подобного катализатора в основном сосредоточен на материалах на основе TiO_2, WO_3 и α-Fe_2O_3. Из них оксид железа обладает наименьшей шириной запрещенной зоны и в отличие от WO_3 стабилен в щелочных средах.

Повышение фотокаталитической эффективности порошков, пленочных, объёмных материалов достигают за счёт изменения их структуры и состава. Наблюдается общая тенденция к наноструктурированию и увеличению пористости материала. Создание пористых наноструктур обеспечивает повышенную адсорбцию солнечного света и площадь поверхности. В ряде случаев изменения структуры приводят к увеличению концентрации кислородных вакансий. К такой наноструктуре относятся полые микросферы. Особенностью полой микросферы данных оксидов является повышенная концентрация кислородных вакансий на границе стенка/закрытая пора, обусловленная кривизной поверхности. Кислородные вакансии являются донорными примесями, таким образом, их наличие в оксиде формирует дополнительные уровни в запрещенной зоне полупроводника, увеличивая его электропроводность.

В литературе представлены исследования фотоэлектро- и фотокаталитических свойств пленочных материалов на основе полых микросфер TiO_2 и WO_3. Однако свойства пленок на основе α-Fe_2O_3 полых микросфер не исследованы. При этом оптические свойства порошков α-Fe_2O_3 с такой структурой демонстрируют повышенное светопоглощение в видимом диапазоне длин волн, в то время как нанопорошки в ультрафиолетовом. Материал на основе нано- и микропорошков α-Fe_2O_3 должен обладать высокой поглощательной способностью в широком диапазоне длин волн. Учитывая гидрофобность пленок α-Fe_2O_3 на основе наночастиц, пространственно разделенное расположение частиц различной морфологии увеличит смачиваемость фотокатализатора, поскольку гидрофобная нанопористая структура будет иметь меньший контакт с реакционной средой.

Подвижность носителей зарядов и эффективность их разделения могут быть повышены за счёт легирования Ti. В литературе представлены различные методы введения титана в гематит. Однако влияние на фотокаталитические свойства α-Fe_2O_3 допирования титаном ионно-плазменными методами слабо изучено. Предлагаемый метод позволит генерировать дополнительные дефекты на поверхности материала, которые, как показано в литературном обзоре, улучшают его фотокаталитические свойства.

Таким образом, разработка научно-технических основ получения материала с разноуровневой пористостью на основе полых микросфер α-Fe_2O_3, пространственно разделенных с наночастицами, допированных Ti ионно-плазменным методом, является

перспективным направлением для создания фотокатализаторов, которые могут быть применены для очистки воды от органических примесей и получения водорода разложением воды.

2 Методики исследования

2.1 Синтез нанопорошка α-Fe_2O_3 методом химического соосаждения

Нанопорошки α-Fe_2O_3 были получены методом соосаждения из водных растворов соли и щелочи.

Осаждение проводилось при pH 10 из десятипроцентных водных растворов $Fe(NO_3)_3$ и KOH при комнатной температуре с непрерывным перемешиванием. Сущность метода заключается в следующем: из двух дозаторов в реактор непрерывно подаются растворы металлосодержащей соли и щелочи, в результате их смешения образуется осадок – полигидрат оксида железа. За счет изменения соотношения скоростей подачи растворов щелочи и металлосодержащей соли возможно изменить pH процесса, который определяется pH-метром. Для равномерного распределения прекурсоров в реакторе используется электрическая мешалка. По окончании процесса осаждение осадок фильтруется, а затем отмывается от анионов соли [167].

Для реализации данного метода были сконструированы два дозатора, состоящие из перистальтической головки, широтно-импульсного регулятора постоянного тока (ШИМ-регулятор), источника питания и корпуса. ШИМ-регулятор позволяет изменять мощность, подаваемую на перистальтическую головку и, следовательно, скорость подачи раствора в реактор. В качестве реактора использовалась ёмкость из кварца. Для перемешивания раствора использовалась электрическая мешалка, для измерения pH – pH-метр Mettler Toledo MP230.

Отмывка полученного порошка от анионов производилась путем смешения порошка с дистиллированной водой и пропускания данной смеси через обеззоленный бумажный фильтр, помещенный в воронку Бюхнера, которая соединена с роторным насосом через колбу Бунзена. Собранный на бумагу осадок повторно отмывался до момента, пока pH смеси не станет равным 7.

После порошок высушивался при температуре 500 ℃ в течение 3 часов. В результате чего получался нанопорошок α-Fe_2O_3.

2.2 Синтез наноструктурных полых микросфер методом ультразвукового спрей-пиролиза

Полые микросферы были получены методом спрей-пиролиза ультразвукового аэрозоля.

Метод спрей-пиролиза заключается в генерации тумана из раствора соли ультразвуковым диспергатором и его разложением под действием температуры [168].

Принципиальная схема установки приведена на рисунке 2.1. Установка состоит из генератора тумана (1), емкости для водного раствора соли (2), трубчатой печи SNOL 0,4/1250 (3), фильтра (4) и мембранного насоса Vacuubrand MZ 2CNT+AK+EK (5).

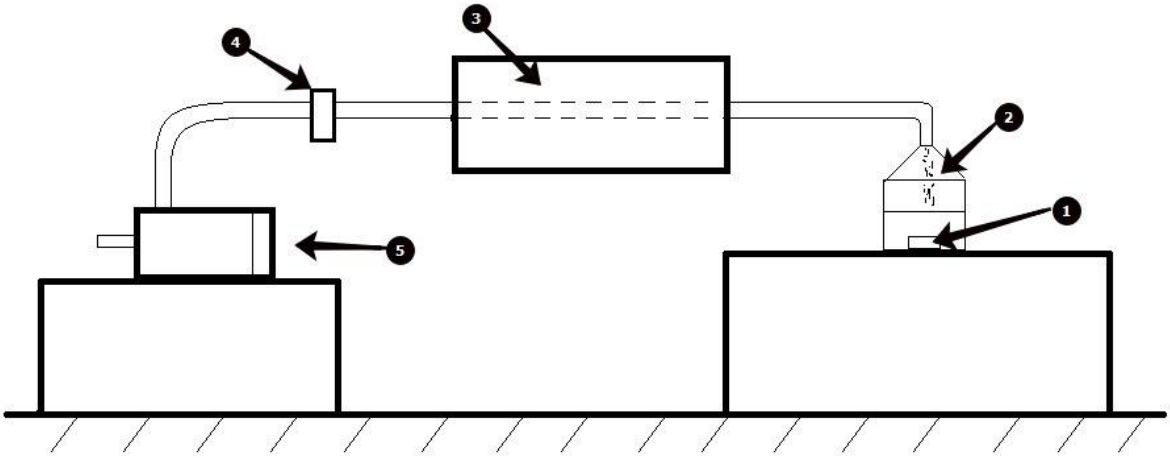


Рисунок 2.1 – Схема экспериментальной установки для получения порошков методом спрей-пиролиза

Из водного раствора $Fe(NO_3)_3$ с концентрацией 5 и 10 процентов генерировался туман, который поступал в реактор, где происходила реакция разложения соли при температурах 800, 900 и 1000 ℃. Порошок собирался на фильтре, а побочный продукт реакции NO_2 проходил через систему фильтров и выводился в вытяжной шкаф.

По завершении процесса порошки изымались из фильтра и отжигались при температуре 500 ℃ в течение трех часов для удаления влаги и возможных остатков металлической соли.

2.3 Методы получения объёмных материалов

В работе применялось 3 метода консолидации порошков: метод искрового плазменного спекания (SPS), горячего прессования и спекание прессовки в муфельной печи.

Спекание в методе SPS происходит за счет одновременного нагрева порошка, пропусканием электрического тока и осевой нагрузке. Данный метод позволят за счёт локализации температуры в зоне контакта частиц и уменьшения времени спекания сохранить размер исходных частиц в сформированном порошковом материале [169].

Спекание проводилось на установке Spark Plasma Sintering - Labox 650, Sinter Land, Япония. Схема рабочей камеры установки приведена на рисунке 2.2.

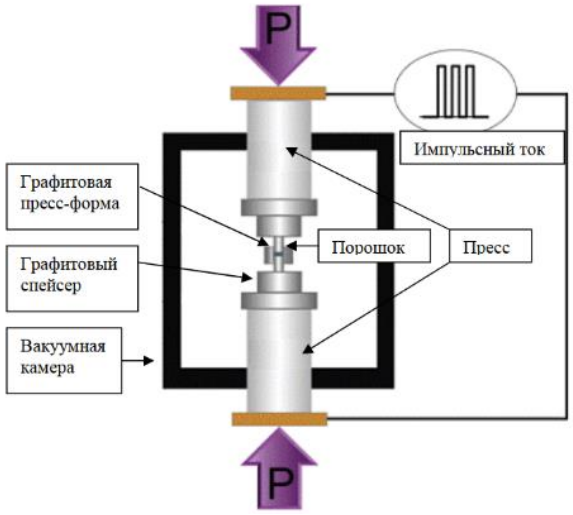


Рисунок 2.2 – Схема рабочей камеры установки

Объём прессовки разделялся с пуансонами и графитовой матрицей графитовой бумагой, покрытой со стороны контакта с порошками слоем нитрида бора. Использование бумаги позволяет упростить процесс выпрессовки компакта из матрицы, а слой h-BN – предотвратить взаимодействие материала матрицы и оксида железа.

Порошки различной дисперсности загружались в матрицу диаметром 15 мм послойно, навеска прессовалась в матрице при давлении 10 Мпа, после чего загружалась в рабочую камеру, где спекалась в вакууме в течение трех минут при температурах 700 (серия SPS700), 750 (серия SPS750), 800 (серия SPS800) и 900 (серия SPS 900) ℃. Температура измерялась с поверхности матрицы термопарой. На рисунке 2.3 приведены режимы спекания методом SPS. За температуру спекания принимается значение, определяемое с помощью термопары на поверхности матрицы. Время изотермической выдержки в методе SPS составляло 3 минуты.

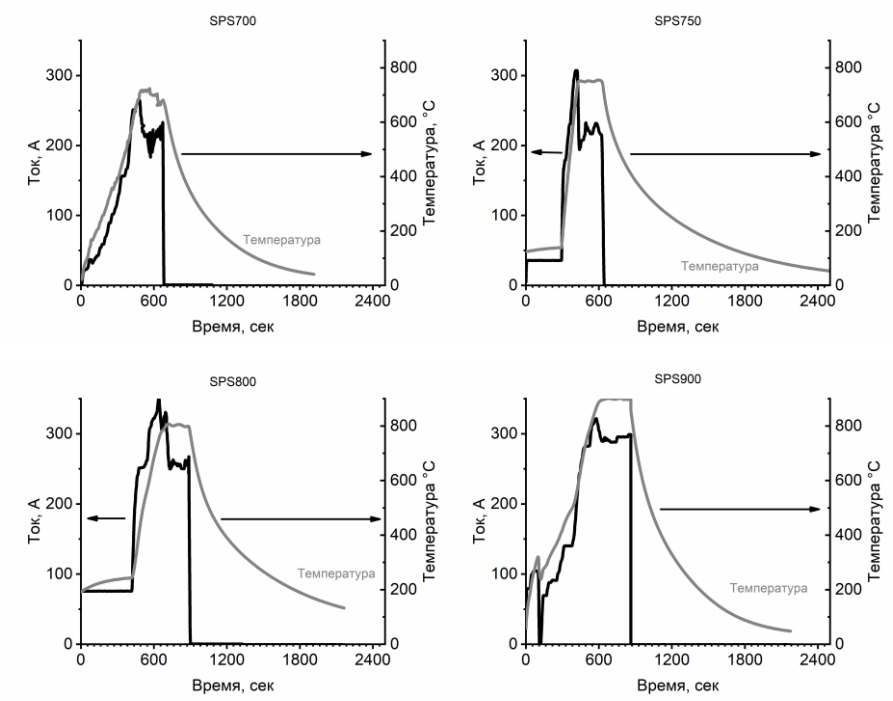


Рисунок 2.3 – Режимы спекания образцов методом SPS

Спекание методом горячего прессования происходит за счет нагрева порошка графитовыми нагревателями в вакуумной или инертной атмосфере в сочетании с одноосной нагрузкой. Данная методика позволят сократить время и температуру процесса спекания порошка без приложения нагрузки.

Спекание проводилось на установке Клайн HPI 315/315-2200-850 (Германия) при температуре 900 °С (серия ГП900) в течение 10 минут при нагрузке 10 МПа в вакууме. Схема рабочей камеры представлена на рисунке 2.4. Порошок оксида железа, полученный методами осаждения и спрей-пиролиза, засыпался в пресс-форму с диаметром 40 мм послойно. Слои выравнивались относительно друг друга. Графитовая пресс-форма покрывалась смазкой на основе нитрида бора. Образец охлаждался в камере в течение двух часов. Изъятие образца из пресс-формы производилось путем выпрессовывания.

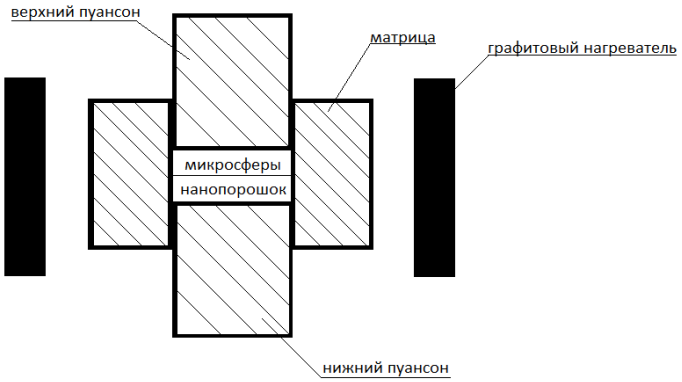


Рисунок 2.4 – Схема рабочей камеры установки для горячего прессования

Спекание осуществлялось в муфельной печи 6.7/1300 SNOL при температуре 900 ℃, скорости нагрева 10 ℃/мин и времени изотермической выдержки 15 минут (серия МП900), охлаждение образца производилось в печи.

2.4 Методика нанесения пленок на токопроводящее стекло

Получение пленочных материалов заключалось в распределении суспензии на стекле с токопроводящим слоем методом ракеля (dr. Blade). После нанесения суспензии подложка подвергается термической обработке с целью удаления жидкой фазы.

В качестве подложек использовалось стекло с оптически прозрачным токопроводящем слоем FTO ($F:SnO_2$ оксид олова допированный фтором) размером 3 на 3 см. Подложки предварительно очищались в ультразвуковой ванне УЗВ-25 с рабочей частотой 18,3 кГц в спирте в течение 30 минут для удаления загрязнений. Затем выдерживались в 10 % растворе азотной кислоты в течение 10 секунд для улучшения гидрофилизующих свойств подложки. Для нанесения пленок подложки изымались из раствора и фиксировались на плоской поверхности. После на край подложки помещалось несколько капель суспензии, которая распределялась по поверхности стеклянной трубкой диаметром 2 мм.

Затем подложки, покрытые суспензией, в алундовых тиглях помещались в печь электросопротивления, где выдерживались при температуре 120 ℃ в течение 10 минут для удаления водной основы, далее – при температуре 400 ℃ в течение 30 минут для удаления пластификатора и превращения нитрата железа в оксид, скорость нагрева составляла 2 ℃/мин. Охлаждение образцов проводилось в рабочей камере печи.

В работе использовалось 2 состава суспензий:

1) водный раствор нитрата железа (III) / полые микросферы
2) 20 % водный раствор нитрата железа (III) / полые микросферы / полиэтиленгликоль (ПЭГ).

В составе 1 варьировалась концентрация водного раствора – 5, 10, 20 % (масс.). Во втором соотношение компонентов суспензии – содержание порошка полых микросфер замещалось ПЭГ.

2.5 Моделирование процессов взаимодействия потока ионов Ti с поверхностью α-Fe_2O_3

Для моделирования процесса модифицирования ионами Ti α-Fe_2O_3 использовалась программа SRIM, которая базируется на теории линейных каскадов. Моделирование проводилось методом Монте-Карло: изначально задаётся только положение иона (угол атаки), его направление и энергия. При столкновении иона с атомом облучаемого материала его энергия

уменьшается в результате ядерных и упругих потерь. В случае, если атом в результате столкновения получает энергию, большую энергии поверхностной связи и вектор движения к поверхности подложки, то он распыляется. Траектория иона или атома в поверхностном модифицированном слое обрывается, если их энергия меньше поверхностной энергии связи.

Данный метод не учитывает эффект каналирования, который, как правило, проявляется в монокристаллах. Подробное описание модели приведено в [170].

2.6 Методы модифицирования порошковых и пленочных материалов титаном

Модифицирование объёмных и пленочных образцов стационарным потоком ионов Ti производилось на установке ННВ–6,6–И1 (типа «Булат») с использованием катода, оборудованного сепаратором капельной фазы. Схема установки приведена на рисунке 2.5.

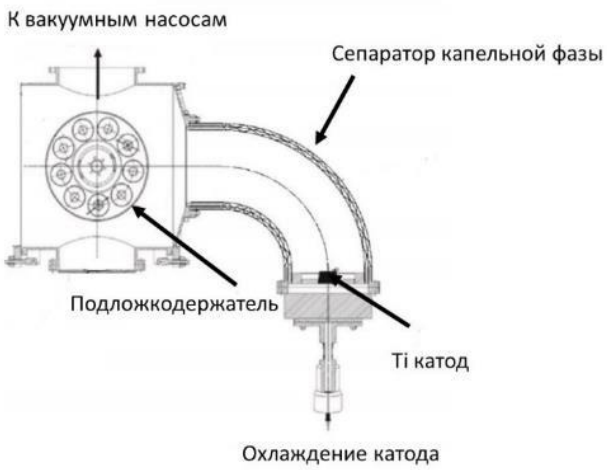


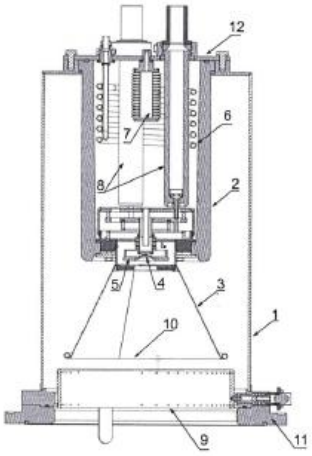
Рисунок 2.5 – Схема установки для модифицирования образцов стационарным ионно-плазменным потоком Ti

Процесс модифицирования для массивных образцов проводился в течение 15 минут при давлении в камере 0,1 Па. Значение тока дуги 90 А и напряжении смещения 0,7 – 1 кВ, энергия формируемых ионов потока составляла 1,4 – 2 кэВ. Плотностью потока энергии составляла порядка 10^{11} Вт/м^2

Перед модифицированием порошковые материалы очищались в ультразвуковой ванне УЗВ-25 с рабочей частотой 18,3 кГц в спирте в течение 30 минут. Затем образцы высушивались в парах спирта.

Модифицирование пленочных образцов стационарным потоком ионов Ti проводилось при тех же параметрах, но с меньшим временем – 3 минуты.

Модифицирование пленок на основе α-Fe_2O_3 импульсным потоком ионов Ti производилось на установке, схема источника которой приведена на рисунке 2.6. Данный способ позволяет снизить термическую нагрузку на композицию подложка/пленка. Источник состоит из разрядной системы (катод, анод, поджигающий электрод и корпус-изолятор). Система крепления катода прижимает его к поджигающему электроду через керамический изолятор. Катодный узел располагается внутри корпуса-изолятора. Анод разрядной системы состоит из конуса и анодного кольца, располагающегося на расстоянии несколько миллиметров от поджигающего электрода. Катодный узел, анод и поджигающий электрод соединены с высоковольтными разъемами. К электродам разрядной системы поступают импульсы электропитания.



1 – Корпус; 2 – Корпус-изолятор; 3 – Анод; 4 – Катод; 5 – Поджигающий электрод; 6 – Охладитель; 7 – Сильфонный компенсатор; 8 – Высоковольтные разъемы; 9 – Двойная сетка; 10 – Анодная сетка; 11 – Фланец; 12 – Крышка корпуса

Рисунок 2.6 – Схема импульсно-дугового источника ионов

В сериях экспериментов варьировались расстояние от источника до подложки от 70 до 30 см, частота генерации поджигающей дуги от 3 до 10 Гц и длительность импульсов от 128 до 500 микросекунд. Во всех экспериментах ток дуги составлял 270 А, ускоряющее напряжение 35 кВ, запирающее напряжение 500 В.

Ещё одним способом модифицирования, позволяющим снизить термическую нагрузку на композицию, является обработка импульсным потоком электронов высоких энергий поверхности пленки с предварительно нанесенным титановым слоем. Титановый слой наносился методом магнетронного напыления с использованием постоянного источника тока. Расстояние от пленки до распыляемой титановой мишени составляло 10 см, давление аргона в камере 10^{-1} Па, ток 2,5 А, время нанесения варьировалось от 1 до 10 минут. Обработка электронным пучком проводилась на базе Томского Политехнического Университета. Параметры пучка сохранялись

постоянными – плотность энергии в импульсе 0,15 Дж/см^2; плотность тока в импульсе 5 А/см^2; время воздействия на полувысоте импульса 100 нс; частота 1 Гц. Изменялось время обработки от 3 до 100 секунд.

.

2.7 Измерение удельной поверхности образца и определения среднего размера частиц

Величины удельной поверхности порошков определяли на анализаторе Quantachrome Instruments NOVA 1200e по теории БЭТ многоточечным методом. Точность измерения давления составляла 10^{-5} Па.

Образец дегазировался в течение 12 часов при температуре 50 °С. Время измерения составляло 1 час при температуре кипения жидкого азота. Измерения проводились в диапазоне P/P_0 от 0,02 до 0,3, в котором было получено 6 точек. По полученным точкам строился график из констант уравнения которого определяла удельная поверхность по формуле:

$$S_{уд}=\frac{N\cdot A}{(s+i)\cdot M\cdot \omega} \qquad (2.1)$$

где N – число Авогадро;

A – площадь молекулы азота;

s и i – коэффициенты из уравнения прямой;

M – молекулярная масса азота;

ω – масса навески.

Средний размер частиц рассчитывался из предположения, что они имеют сферическую форму по формуле:

$$d=\frac{6}{\rho\cdot S_{уд}} \qquad (2.2)$$

где ρ – пикнометрическая плотность.

2.8 Исследование фазового состава образцов

Фазовый состав определялся методом рентгеновской дифракции. Съемка дифрактограмм проводилась на дифрактометре «Дифрей-401» (CrK α-излучение) с рентгенооптической схемой Брэгга-Брентано [171].

Анализ фаз проводился путем сравнения значений межплоскостных расстояний (d/n) и интенсивностей пиков со справочными данными. Значения d/n рассчитывались по формуле Вульфа-Брэгга:

$$\frac{d}{n}=\frac{\lambda}{2\cdot\sin(\theta)} \quad (2.3)$$

где d – межплоскостное расстояние;

n – порядок отражения;

λ– длина волны рентгеновского излучения;

θ – угол между падающем пучком и отражающей плоскостью.

Область когерентного рассеяния (ОКР), которая определялась из уширения пиков на дифрактограммах по формуле Шеррера

2.9 Исследования морфологи и элементного состава образцов

Морфология образца изучалась на сканирующих электронных микроскопах JEOL JSM-6700F и Vega Tescan 3. Энергия пучка при съёмке составляла 20 кэВ. Съёмка проводилась в режиме вторичных и отраженных электронов. Оба прибора имеют приставку, позволяющую определить элементный анализ образцов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС).

2.10 Исследование порошков методом ядерного гамма-резонанса

Для исследования структуры порошка, полученного методом спрей пиролиза, использовался метод мессбауэровской спектроскопии (ядерного гамма-резонанса) [172].

Мессбауэровские спектры снимались на спектрометре Ms-1104 Em, работающем в режиме постоянных ускорений, при комнатной температуре. Источником γ-излучения служил Co57 в матрице родия. Изомерный химический сдвиг рассчитывался относительно α-Fe. Использовались порошковые пробы крупностью 0,05−0,07 мм. Обработка спектров проводилась по программе «Univem Ms», обеспечивающей лучшую сходимость экспериментального спектра и модели разложения по параметру $\min\chi^2$ и их разности

2.11 Исследование пленок методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Энергии связи элементов и концентрационные профили были получены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе PHI5500VersaProbeII. Источником возбуждение фотоэмисии являлся Al Kα (hv = 1486.3 эВ). Энергии связи определялись по спектрам высокого разрешения, полученным при энергии пропуская анализатора 23,5 эВ и плотности сбора данных 0,2 эВ/шаг. Концентрационные профили были

получены путем послойного анализа. Для травления использовался поток ионов аргона с энергией 2 кэВ в области 2 на 2 мм. Скорость травления составляла порядка 6 нм/мин.

2.12 Измерение гидростатической плотности, общей и открытой пористости

Гидростатическая плотность измерялась по методике ГОСТ 18898-89 [173] на установке AND AD-1653.

Образец взвешивается на воздухе. После образец пропитывался маслом, путем помещения сосуда с маслом и образцом в вакуумную установку с давлением порядка 1 Па. Вакуумирование производилось, пока на поверхности не переставали выделяться пузыри. Затем образец извлекался из масла и выжидалось, пока излишки масла стекут. После производилось взвешивание пропитанного образца на воздухе и в дистиллированной воде.

Объем образца определялся по формуле (2.4):

$$V_{обр} = \frac{m_2 - m_3}{\rho_{воды}}, \quad (2.4)$$

где m_2 – масса образца, пропитанного маслом, определенная на воздухе;

m_3 – масса образца, пропитанного маслом, определенная в воде;

$\rho_{воды}$– плотность воды.

Плотность образца определялась по формуле (2.5):

$$\rho_{обр} = \frac{m_1}{V_{обр}}, \quad (2.5)$$

где m_1 – масса образца на воздухе.

Открытая пористость определялась по формуле (2.6):

$$П_о = \frac{m_2 - m_1}{\rho_м V_{обр}} \cdot 100, \quad (2.6)$$

где $\rho_м$ – плотность масла, использованного для пропитки

Общая пористость образца определялась по формуле (2.7):

$$П = (1 - \frac{\rho_{обр}}{\rho_т}) \cdot 100, \quad (2.7)$$

где $\rho_т$ – теоретическая плотность образца.

2.13 Исследование оптических свойств объемных и пленочных материалов

Измерение оптических свойств материалов проводилось в аккредитованной межкафедральной-учебно-испытательной лаборатории полупроводниковых материалов и диэлектриков «Монокристаллы и заготовки на их основе», протокол испытаний приведен в приложении А. Определялись коэффициенты диффузного пропускания и отражения в спектральном диапазоне (250 – 2500 нм) методом спектрофотометрии на поверенном спектрофотометре Cary-5000 UV-VIS-NIR с приставкой UMA (свидетельство о поверке № С-МА/07-12-2021/115388257 от 07.12.2021). Для пленок эти характеристики определялись путем вычитания кривых подложки и структуры пленка-подложка. Показатель поглощения определялся с учетом отражения.

2.14 Исследование электрохимических, фотоэлектрохимических и фотокаталитических свойств образцов

Для проведения фотоэлектрохимических исследований необходимы трехэлектродная фотоэлектрохимическая ячейка, потенциостат и симулятор солнечного света.

В настоящей работе измерения выполнены в трехэлектродной фотоэлектрохимической ячейке, изготовленной из фторопласта. Измерения проводились в водном растворе 0,1М КОН. Потенциалы измерялись относительно хлорсеребряного электрода сравнения (Ag/AgCl в 3,5М KCl, Е=0,22 В отн ОВЭ). Схема ячейки приведена на рисунке.

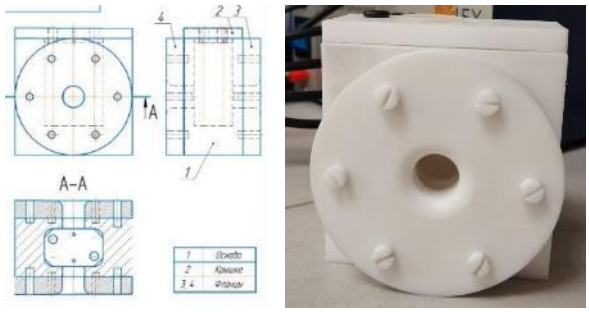


Рисунок 2.7 – Эскиз и фотография ячейки для электрохимических и фотоэлектрохимических исследований

Освещение осуществлялось симулятором солнечного света Newport (AM 1,5, мощность излучения – 100 мВт/см^2). Поляризационные измерения проводились на потенциостате-гальваностате Р-45Х («Electrochemical Instruments», г. Черноголовка). Потенциал разомкнутой цепи измерялся при освещении и без освещения в отсутствии внешней поляризации.

Фотокаталититическая активность образцов определялась по реакции разложения метиленового синего (МС). Использовался раствор МС с концентрацией 10 мг/л, который заливался в реактор в объёме 40 мл. В ёмкость с раствором помещался образец и добавлялся 1 мл 30 % раствора H_2O_2. После 30 минутной выдержки образца в растворе МС реактор освещался источником света. Изменение концентрации МС в растворе определялось по изменению спектров поглощения света растворов с использованием спектрофотометра UV mini-1240, Shimadzu.

3 Структуро- и фазообразование в процессах получения объёмных и пленочных материалов на основе α-Fe_2O_3 с пространственно распределенными наночастицами и полыми микросферами

3.1 Характеристика порошков, полученных методами соосаждения и спрей-пиролиза

Для получения объёмных образцов с разноуровневой пористостью были синтезированы наночастицы и полые микросферы α-Fe_2O_3.

На рисунке 3.1 приведена дифрактограмма для порошка полых микросфер, полученного из 10 % раствора при 1000 ℃. Аналогичный вид имеют дифрактограммы порошков, полученных при других режимах. На рисунке 3.2 приведена дифрактограмма, снятая для нанопорошка. Наблюдаемые на двух дифрактограммах пики соответствуют решетке α-Fe_2O_3.(пространственная группа R-3c). Как видно из рисунков 3.1 и 3.2, линии дифракции для нанопорошков несколько шире – это связано с большей дисперсностью нанопорошка в сравнении со структурной составляющей полых микросфер.

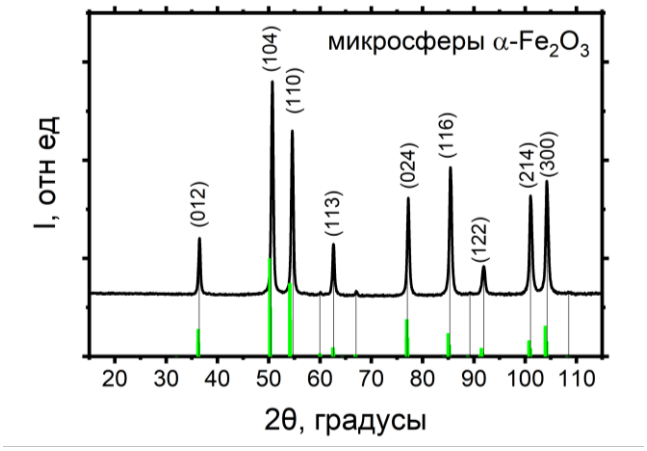


Рисунок 3.1 – Дифрактограмма порошка, полученного методом спрей-пиролиза

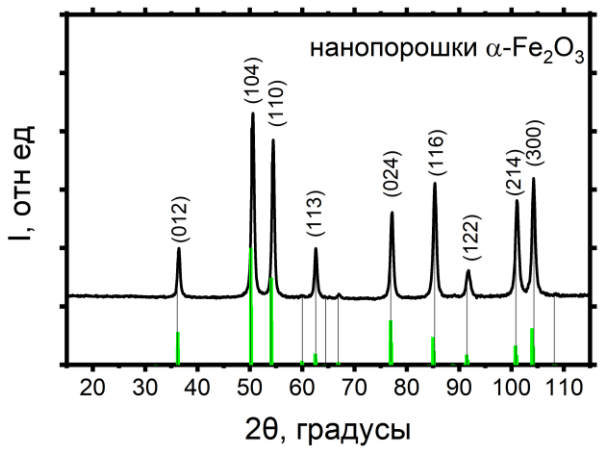


Рисунок 3.2 – Дифрактограмма порошка, полученного методом соосаждения

Порошок, получаемый методом спрей-пиролиза, представляет из себя полые наноструктурные сферы. На рисунках 3.3 и 3.4 приведены СЭМ-изображения микросфер и их распределение по размерам при температурах получения 1000, 900 и 800 ℃. Заметно, что при снижении Т среднее геометрическое значение диаметра микросферы уменьшается незначительно с 975 нм при 1000 ℃ до 915 нм при 800 ℃. Толщина стенки сферы во всех сериях составляла порядка 300 нм.

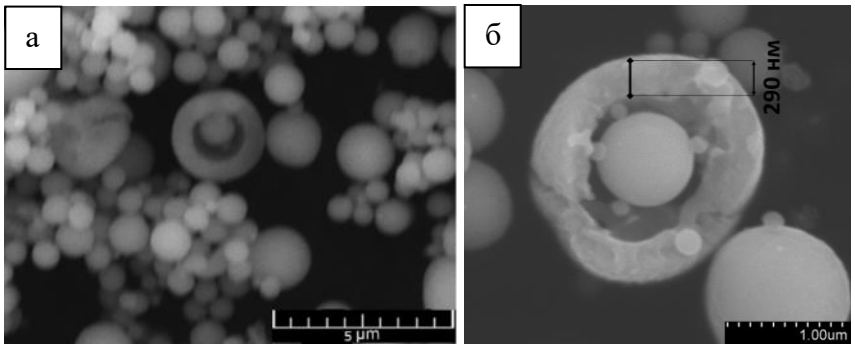


Рисунок 3.3 – СЭМ-изображение частиц, полученных методом сперй-пиролиза

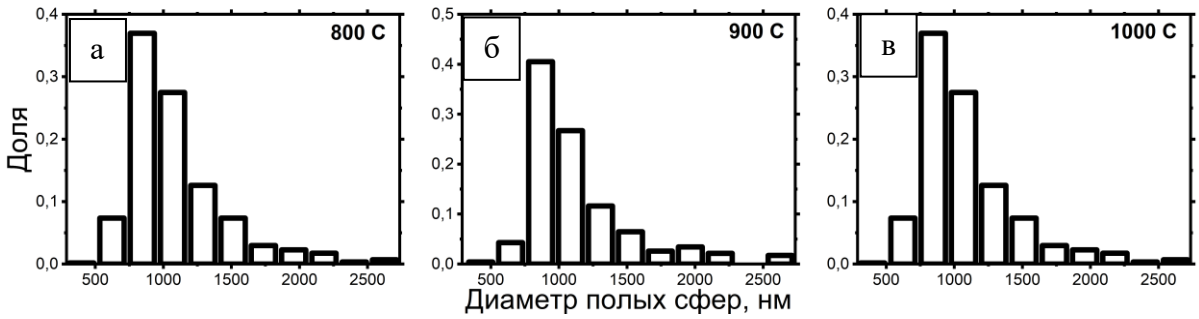


Рисунок 3.4 – Распределение полых сфер по размерам при температурах пиролиза 1000, 900 и 800 ℃

Размер структурной составляющей полой микросферы является областью когерентного рассеяния (ОКР). Размер ОКР полых микросфер не зависел от температуры в реакторе и концентрации раствора и составлял примерно 135 нм. Близость ОКР порошков различных серий связана с тем, что порошки подвергались одинаковой пост-обработке – отжигу при 500 ℃ для удаления остатков нитрата железа. Коэффициент использования прекурсора был наибольшим при пиролизе 10 % водного раствора $Fe(NO_3)_3$ и температуре в реакторе 1000 ℃ и составлял 0,5. Далее в работе использовались полые микросферы, полученные при этом режиме.

Для порошка, полученного методом соосаждения, ОКР составляла 12 нм. Средние значения удельной поверхности равны 6,29 $м^2/г$ и 98 $м^2/г$ для порошков, полученных методом спрей-пиролиза и соосаждения соответственно. Из предположения, что частицы представляют

собой сферы, был рассчитан их средний диаметр, который для порошков, полученных методом спрей-пиролиза и соосаждения, составляет 191 нм и 12 нм соответственно.

Исходя из достаточно близких значений ОКР и диаметров частиц, рассчитанных из значений удельной поверхности (191 нм и 135 нм для порошка, полученного методом спрей-пиролиза; 12 нм и 12 нм для порошка, полученного методом осаждения), можно предположить, что частицы являются однозеренными.

Структурная особенность полых микросфер – закрытая пора, заключенная внутри частицы, обуславливает повышенную концентрацию кислородных вакансий вблизи границы закрытая пора/стенка микросферы. Это подтверждается мессбауэровским спектром этих частиц, который представлен на рисунке 3.5. Спектр может быть разложен на два секстета, которые обозначены на рисунке С1 и С2. В таблице 3.1 приведены их параметры.

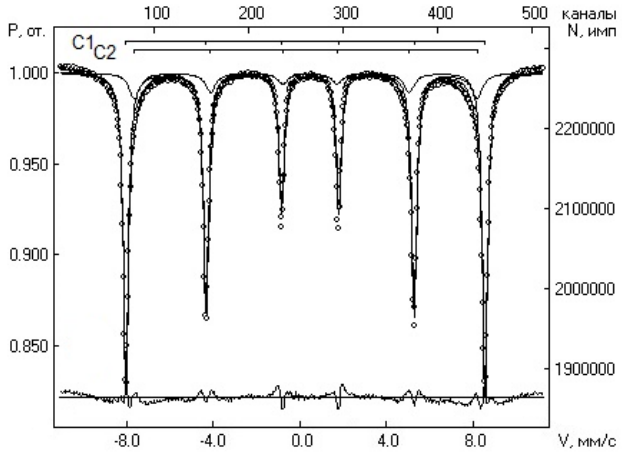


Рисунок 3.5 – Мессбауэровский спектр полых микросфер

Таблица 3.1 – Параметры мессбауэровского спектра

Компонента спектра	Изомерный сдвиг δ, мм/с	Квадрупольное расщепление Δ, мм/с	Магнитные поля $H_{эфф}$, кЭ	Площади компонент S, % отн.	Ширина линии Г, мм/с
$C1(Fe^{3+})_{VI}$	0,37	-0,21	514	86	0,29
$C2(Fe^{3+})_{VI}$	0,37	-0,18	490	14	0,58

С1 полностью совпадает с параметрами α-Fe_2O_3 [174]. Секстет С2 также относится к гематиту, но с меньшим магнитным полем на ядрах Fe^{57} и большей шириной резонансных линий. Эта разница может быть связана с оборванными магнитными связями Fe-O-Fe, образовавшимися в результате избыточных кислородных вакансий. Кислородная вакансия в оксиде железа является донорной примесью, которая может снижать уровень дна зоны проводимости. Зависимость распределения концентрации вакансий от расстояния и её диаметра описывается формулой Гиббса-Томпсона (3.1) [175]:

$$c_v(K) = c_v^e \exp\left(\frac{2\gamma\Omega}{rRT}\right), \quad (3.1)$$

где $c_v(K)$ – концентрация вакансий, обусловленная кривизной поверхности;

c_v^e – равновесная концентрация вакансий;

γ – силы поверхностного натяжения;

Ω – мольный объём;

r – радиус поры

R – расстояние от центра поры;

T – температура.

На рисунке 3.6 приведена схема изменения концентрации кислородных вакансий и дна зоны проводимости по толщине стенки полой сферы.

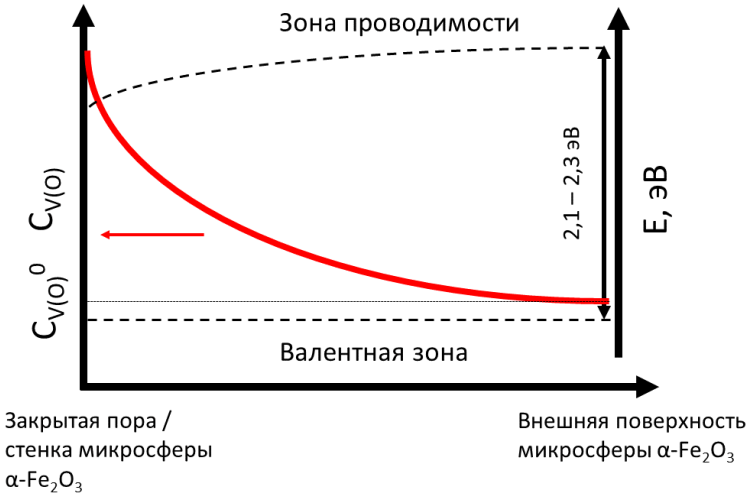


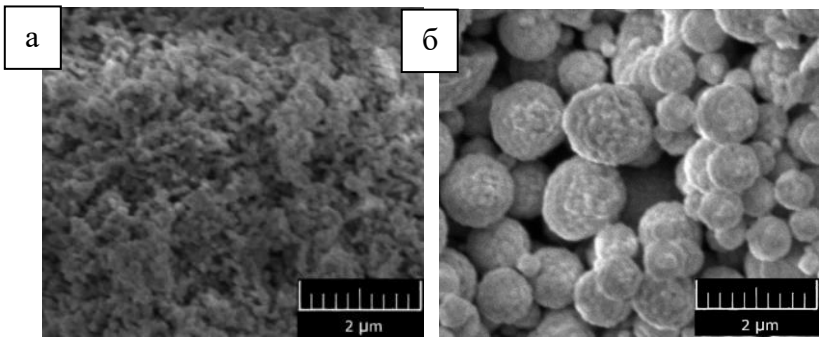
Рисунок 3.6 – Схема изменения дна зоны проводимости в полой микросфере, вызванного увеличенной концентрацией вакансий [176]

3.2 Получение объёмных материалов с разноуровневой пористостью спеканием

Создание объёмного материала с разноуровневой пористостью осуществлялось в процессе спекания послойно распределенного в объёме прессовки нанопорошка и полых микросфер.

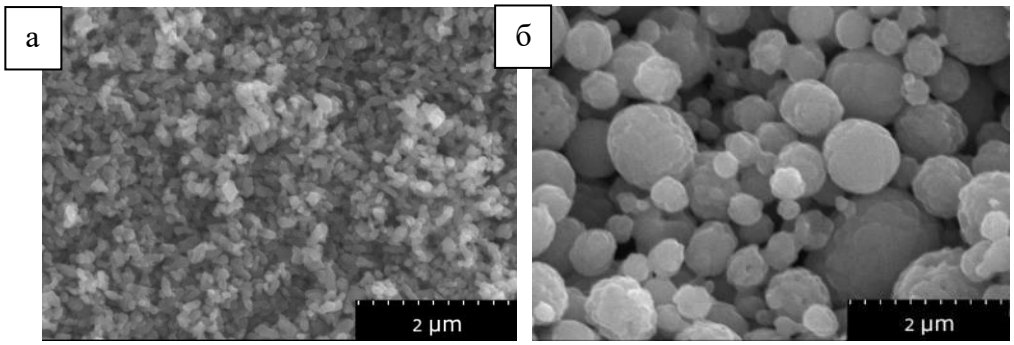
Сложность спекания порошков различной дисперсности заключается в различной активности нанопорошков и полых микросфер. Также при длительном термическом воздействии микронная полая сфера может изменять морфологию. В работе [177] было обнаружено, что при отжиге NiO микросфер при 1150 ℃ ($0{,}59T_{пл}$) они теряли свою сферическую форму. Это может быть связано с процессами залечивания пор, которые обусловлены градиентным распределением вакансий по толщине стенки частицы. Учитывая, что диффузия, определяющая эти процессы, в большей степени зависит от гомологической температуры, диапазон исследуемых температур спекания порошков α-Fe_2O_3 был ограничен 900 ℃ ($0{,}59T_{пл}$). Более того, согласно [178] в атмосфере технического вакуума при температурах свыше 1027 ℃ может происходить восстановление α-Fe_2O_3 до Fe_3O_4.

На рисунках 3.7 и 3.8 приведены изображения компактов, полученных методами изотермической выдержки без приложения нагрузки и горячим прессованием соответственно для объёмов, сформировавшихся из наночастиц и полых микросфер. Видно, что образцы имеют схожую структуру. В объёме наночастиц образовалась каркасная пористая структура из частиц и соединяющих их «шеек». В области полых микросфер наблюдается лишь незначительное припекание без образования большого количество «шеек». Это связано с различной активностью при спекании используемых нано- и субмикропорошков и характерным для нанопорошков ускоренным по сравнению с более крупными частицами, образованием перешейков.



а – объем наночастиц, б – объем микросфер

Рисунок 3.7 – СЭМ-изображение излома образца, полученного спеканием в муфельной печи



а – объем наночастиц, б – объем микросфер

Рисунок 3.8 – СЭМ-изображение излома образца, полученного методом горячего спекания

Увеличение температуры и времени спекания для данных методов в силу отмеченной ранее различной активности к уплотнению в процессе спекания наночастиц и микропорошков, приводило к образованию плотной структуры материала в объеме нанопорошка и изменению морфологии микрочастиц.

В SPS процессе нагрев осуществляется за счёт пропускания импульсного тока высокой плотности. При прохождении импульса тока достаточной величины через порошок происходит кратковременный перегрев в точках контакта частиц до 10 000 °С [179]. При таких температурах формируется атомарный и ионизированный пар и расплав, который конденсируется/кристаллизуется в промежутках между импульсами тока при охлаждении в результате отвода тепла из зоны нагрева к пуансону, что приводит к формированию перешейков между частицами на начальных стадиях спекания. При длительном процессе спекания процессы испарения/конденсации сопровождаются залечиванием пор. В работе [180] исследовались закономерности спекания порошков MgO, α-Al_2O_3 и $Y_3Al_5O_{12}$ данным методом. Эти оксиды являются широкозонными полупроводниками, электропроводность которых увеличивается с ростом температуры. Показано, что в диэлектриках/полупроводниках реализация локального перегрева и образования плазмы в области контакта частиц возможна при удельном электросопротивлении в диапазоне 10^8 – 10^3 Ом·см. Этот диапазон обозначался исследователями как «плазменное окно». На рисунке 3.9 приведена зависимость электросопротивления от температуры для α-Fe_2O_3 в высокотемпературной области. Как показано на графике, удельное электросопротивление при спекании порошков составляло от 10^4 до 10^2 Ом·см.

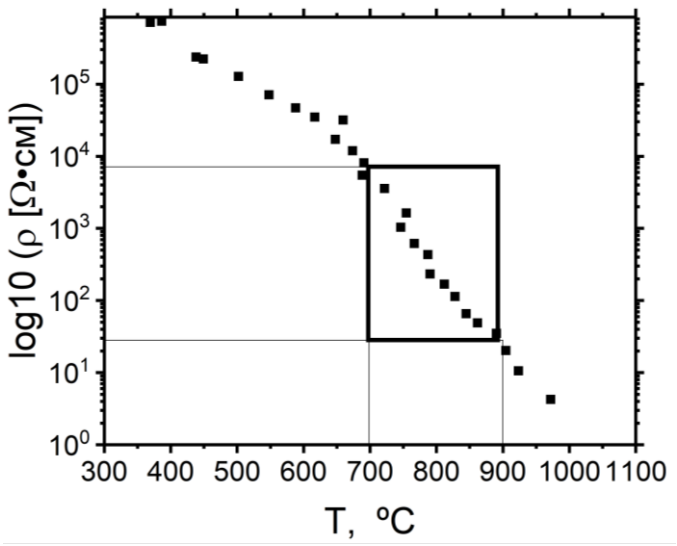
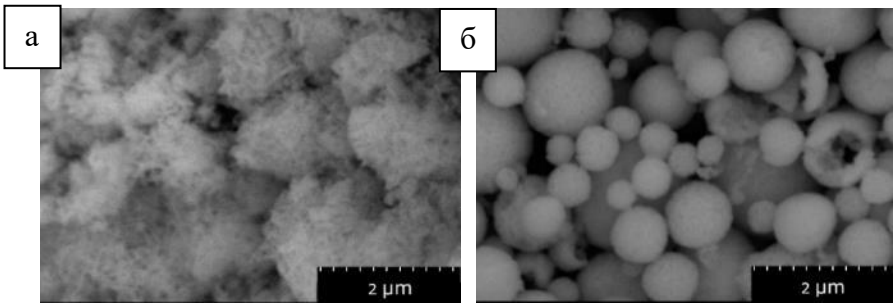


Рисунок 3.9 – Температурная зависимость удельного электросопротивления для α-Fe_2O_3 [181] (квадратом обозначен диапазон температур спекания методом SPS)

Для образцов, полученных методом SPS при температуре 700 °С, изображение излома приведено на рисунке 3.10, структура компакта схожа с образцами серий МП900 и ГП900. Схожесть морфологии образцов серии SPS700 с МП900 и ГП900 объясняется тем, что в наносистемах наблюдается повышенная плотность свободных электронов. Так, в работе [182] было показано, что при уменьшении размера частиц гематита с 140 до 50 нм электропроводность системы возрастает в 5,4 раза. Таким образом, при температуре 700 °С электропроводность могла достигать указанных значений в объеме наночастиц из-за влияния размерного эффекта на электропроводность, в то время как в объеме субмикрочастиц электропроводность не обеспечивала необходимую величину силы электрического тока, необходимого для формирования плазмы в точке контакта частиц.

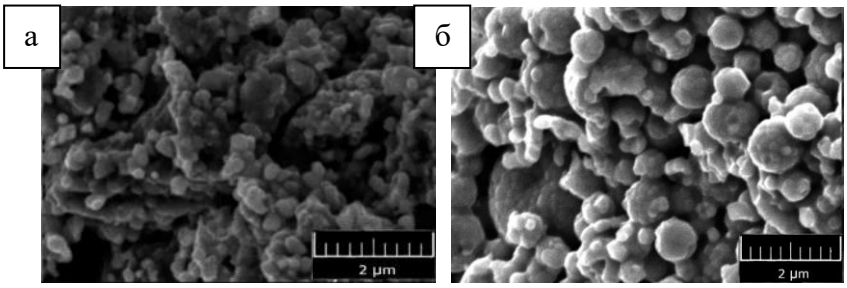
При 750 °С (SPS750) образование перешейков с сохранением пористой структуры наблюдается в объеме нано- и микропорошков. Это видно из изображения, представленного на рисунке 3.11. Повышение температуры в методе SPS до 800 °С (SPS800) приводит, как показано на рисунке 3.12, к тому, что исходные наночастицы существенно увеличиваются до 1 мкм, а в объеме микронных частиц заметно некоторое разрушение полых сфер. Из морфологии излома образцов, полученных методом SPS при 900 °С (SPS900), представленной на рисунке 3.13, видно, что в обоих объемах спекаемого материала формируется плотная структура, характеризующаяся пластинчатой формой зерен, сформировавшихся из наночастиц и некоторого измельчения зеренной структуры, сформировавшейся в объеме микронных частиц. Эффект измельчения связан, по-видимому, с разрушением полых микросфер в результате термобарического воздействия при спекании.

Таким образом, существенное изменение морфологии образцов при увеличении температуры матрицы прессформы при SPS процессе от 700 до 900 ℃ может быть связано с локальным перегревом в объёме спекаемого порошка за счет увеличения генерации Джоулева тепла по причине возрастания тока, проходящего по объёму спекаемого порошка из-за снижения электросопротивления α-Fe_2O_3 с 10^4 до 10^2 Ом·см [181].



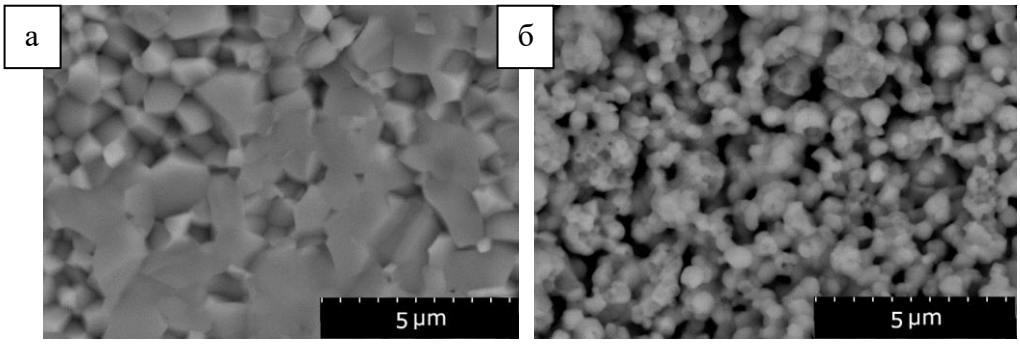
а – объем наночастиц, б – объем микросфер

Рисунок 3.10 – СЭМ-изображение излома образца, полученного методом SPS при 700 ℃



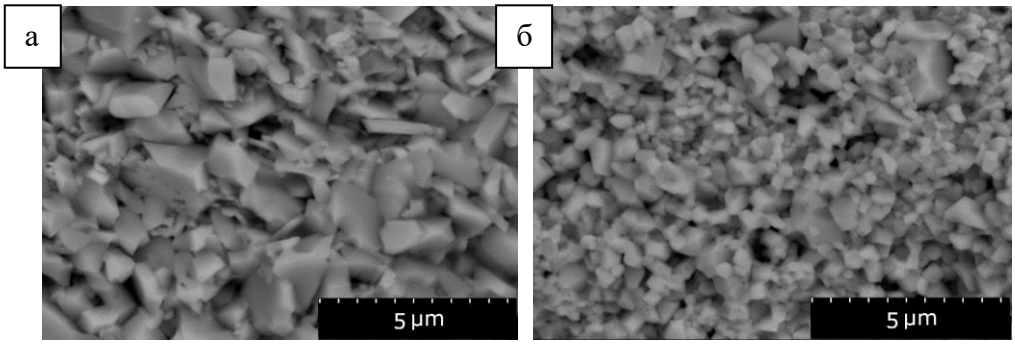
а – объем наночастиц, б – объем микросфер

Рисунок 3.11 – СЭМ-изображение излома образца, полученного методом SPS при 750 ℃



а – объем наночастиц, б – объем микросфер

Рисунок 3.12 – СЭМ-изображение излома образца, полученного методом SPS при 800 ℃

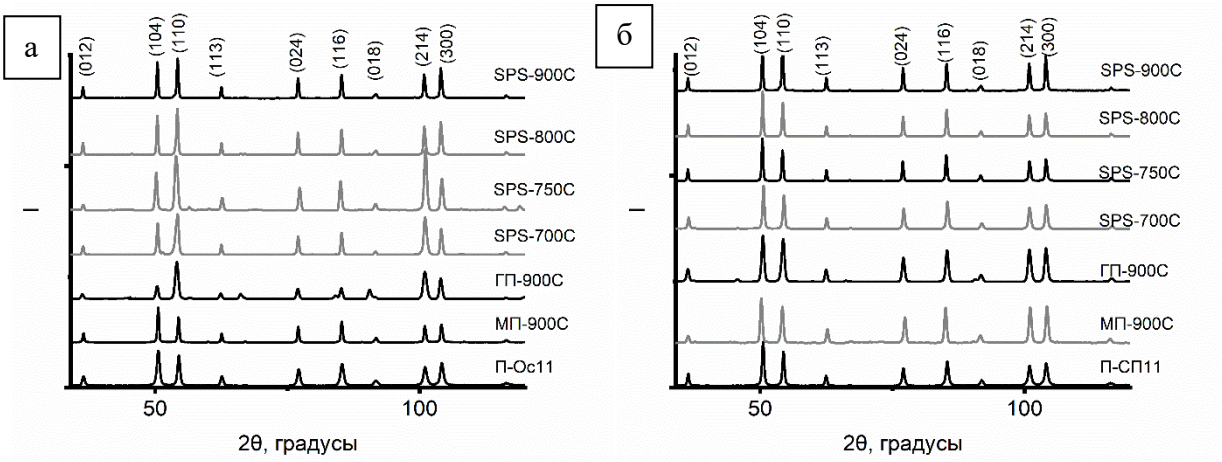


а – объем наночастиц, б – объем микросфер

Рисунок 3.13 – СЭМ-изображение излома образца, полученного методом SPS при 900 ℃

На рисунке 3.14 приведены дифрактограммы, снятые для исходных порошков и для двух различных объёмов, сформированных из нано- и микропорошка, образцов, спеченных указанными выше методами. Съёмка производилась на изломе образцов, параллельном оси приложения нагрузки. После спекания фазовый состав порошков не изменился (α-Fe_2O_3). На дифрактограммах спеченного нанопорошка методами ГП и SPS заметно, что отношение интенсивностей линий (110)/(104) отличается от этого соотношения в исходных порошках. При этом соотношение I(110)/I(104) линий дифракции на изломах, перпендикулярных оси прессования (рис. 3.15), не отличается от соотношения на дифрактограммах исходного порошка. Полученные результаты свидетельствуют о преимущественном росте зерна в направлении [001], входящем в плоскость (110) и обладающем наибольшими тепло- и электропроводностью [183]. Это объясняется наличием в методах ГП900 и SPS700C – SPS900C градиента температур при спекании, который обусловлен отводом тепла из области спекаемого объема к пуансонам. В образцах, полученных методом горячего прессования, наличие текстуры выражено более ярко (ГП-900С) по сравнению с образцами, полученными методом искрового плазменного спекания (SPS 700 – 900), что связано с большей разностью температур в объёме порошка и пуансоне в методе горячего прессования по сравнению с методом искрового плазменного спекания. При горячем прессовании тепло от нагревателей передается преимущественно матрице из-за расположения графитовых нагревателей в рабочей камере, а при реализации метода искрового плазменного спекания ток пропускается через пуансоны, при этом, как показывают расчеты [184], наибольшая температура достигается в спекаемом объёме, а пуансоны имеют температуру ниже на 150 – 200 ℃. Аналогичные результаты формировании текстуры при синтезе наночастиц гематита в зависимости от температуры процесса были получены в работе [185]. Авторами установлено, что при наименьшей температуре синтеза формируются частицы с анизотропией формы по [001]. На основании описанного выше, можно предположить, что механизм образования данной текстуры связан с направленным укрупнением частиц вдоль градиента температур с ориентацией, характеризующейся наименьшей поверхностной энергией. В объеме

микропорошка данный эффект наблюдается только для образца SPS-900, в котором микросферы были полностью разрушены. Это может быть связано с тем, что в объеме микропорошка с целыми сферами имеются закрытые поры, заключенные в частицах, что может существенно снижать теплопроводность данного объема и, следовательно, теплоотвод из этой области [186].



а – объем наночастиц, б – объем микросфер

Рисунок 3.14 – Дифрактограммы порошков (П-Ос11 и П-СП11) и спеченных образцов (SPS700 – SPS900, МП900, ГП900)

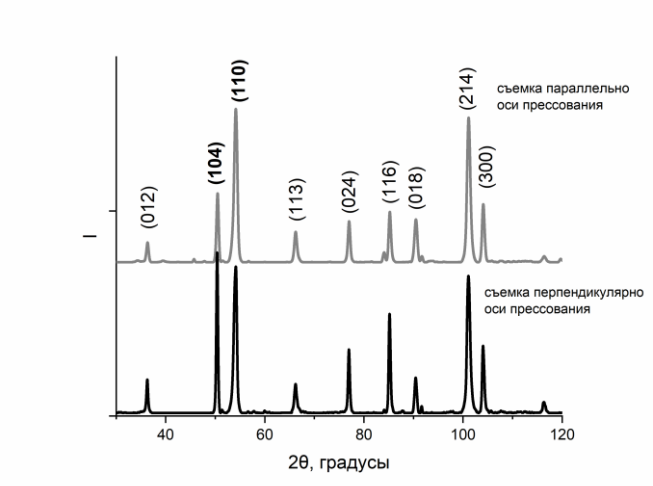


Рисунок 3.15 – Дифкрактограммы, снятые параллельно и перпендикулярно оси прессования, для объемов образцов, полученных методом горячего прессования, на основе нанопорошков

Изменения в морфологии спекаемых порошков сказываются на плотности образцов. На рисунке 3.16 представлена зависимость пористости объёмов нано- и микропорошков от метода получения. Видно, что общая пористость ($П_{общ}$) для образцов МП900, ГП900 и SPS700 одинакова и составляет порядка ~ 55 % для объёма, полученного на основе наночастиц, и ~ 51 % для объёма,

сформированного из полых микросфер. С увеличением температуры в SPS процессе до 900 °С $П_{общ}$ существенно снижается и достигает 14 % в нанообласти и 17 % в микрообласти. Более интенсивное снижение $П_{общ}$ в объёме нанопорошков связано с их повышенной активностью в процессе спекания, увеличивающейся с ростом температуры SPS процесса.

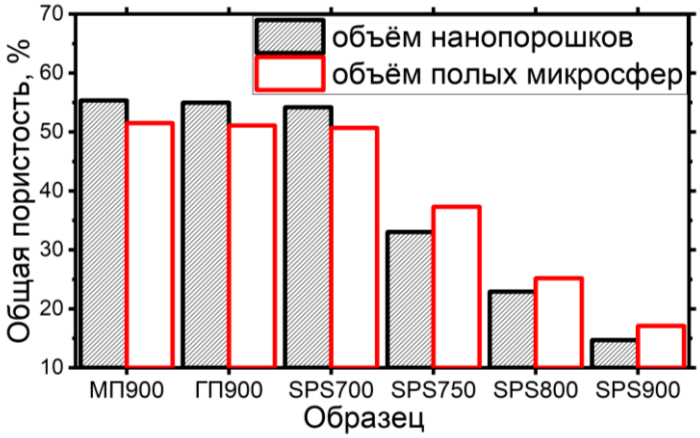


Рисунок 3.16 – Значения общей пористости для образцов, полученных спеканием в муфельной печи при температуре 900 °С, методом горячего прессования при температуре 900 °С, методом искрового плазменного спекания при температурах 700, 750, 800, 900 °С

Открытая (эффективная) пористость ($П_{откр}$) для образцов, полученных методом SPS, значения которой приведены на рисунке 3.17, измерялась двумя способами. До температуры 800 °С величины $П_{откр}$, определяемые путем пропускания азота через образец и по ГОСТ 18898-89, снижались линейно с 40 и 30 % до 15 и 10 % соответственно. Принимая во внимание уменьшающееся значение $П_{общ}$ при повышении температуры спекания в методе SPS и отсутствии при этом заметного изменения $П_{откр}$, можно заключить, что уплотнение материала преимущественно происходило за счет сокращения доли закрытых пор. В образце, полученном в SPS процессе при 900 °С, в объёмах нано- и микрочастиц $П_{откр}$ снизилась примерно на 0,5 % для значений, определяемых по ГОСТ 18898-89, и на 2 % для значений, полученных путем пропускания газа, относительно образца, полученного при 800 °С.

Заметно существенно более высокое значение $П_{откр}$ в объёме наночатиц, измеренное путем пропускания азота, по сравнению со значениями, полученными по ГОСТ 188980-89. Значения, полученные методом пропускания газа – 38, 26, 14, 12 %, а по ГОСТ 188980-89 – 30, 19, 8, 7 % для температур 700, 750, 800 и 900 °С соответственно. При этом значения $П_{откр}$, измеренные двумя методами, для объёма, сформированного из полых микросфер, отличаются незначительно: 37, 21, 12, 11 – методом пропускания газа и 32, 20, 11, 10 – по ГОСТ 188980-89 для 700, 750, 800 и 900 °С соответственно. Данное различие в полученных значениях может быть

обусловлено меньшими размерами пор в объёме наночатиц по сравнению с объёмом микросферы. Наноразмерные поры и частицы могут снижать смачиваемость поверхности материала [187], в результате этого масло, используемое в методе определения пористости по ГОСТ-18898-89, могло не проникнуть во все поры, в которые проник азот.

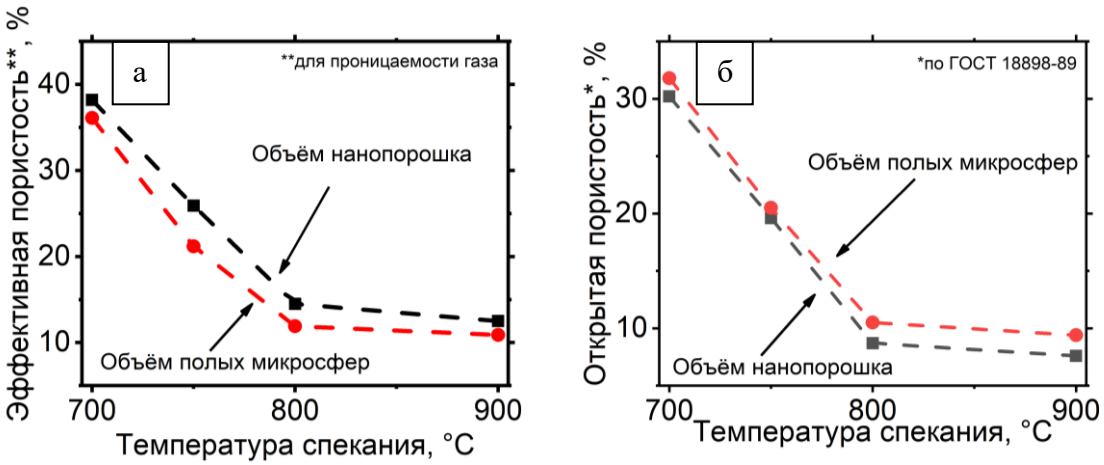


Рисунок 3.17 – Значения открытой пористости, полученные путем пропитки маслом по ГОСТ 18898-89 и пропускания азота, для образцов, полученных методом SPS при различных температурах

На рисунке 3.18 приведено распределение пор по размерам для образца SPS750, средний размер пор в объёме нанопорошков и полых микросфер составили 25 и 395 нм соответственно.

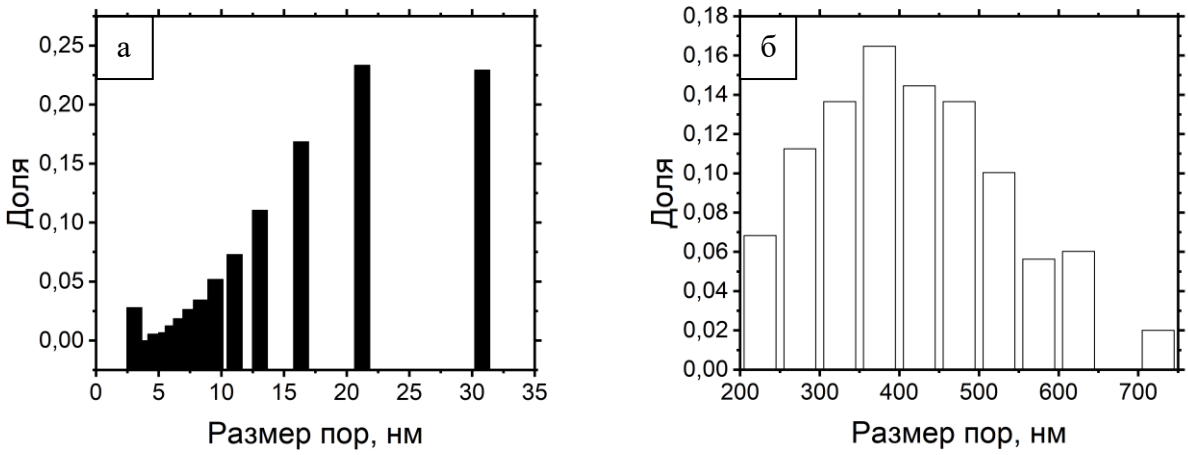
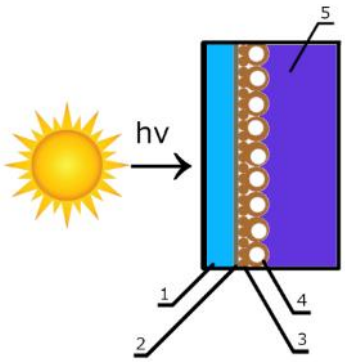


Рисунок 3.18 – Распределение пор по размерам в двух объёмах образца серии SPS750, сформированных на основе наночастиц (а) и полых микросфер (б)

Приведенные результаты и их анализ дает основания считать, что метод SPS при температуре спекания 750 °С и времени выдержки 3 минуты позволяет получить материал с пространственно разъединенными объёмами α-Fe_2O_3, сформированными на основе нано- и микрочастиц, обладающий достаточной для длительного нахождения в жидкой реакционной среде конструкционной прочностью, обеспечиваемой образованием «шеек», и развитой поверхностью, реализуемой за счёт наличия высокого значения $П_{откр}$. Таким образом, полученный порошковый материал обладает необходимым уровнем требований, сформулированных первоначально при разработке объёмного материала фотокатализатора, что определяет целесообразность исследования его фотокаталитических свойств. Далее в тексте под объёмным материалом будет иметься в виду материал, полученный методом SPS при указанных параметрах процесса.

3.3 Получение пленочных материалов с разноуровневой пористостью на основе гематита

Как показано в литературном обзоре, большая часть фотокатализаторов выполняется в виде пленок. В разрабатываемом пленочном фотокатализаторе его эффективность должна быть повышена созданием структуры, аналогичной объёмному фотокатализатору и описанной выше. Его архитектура будет содержать наночастицы, располагаемые со стороны излучения солнечного света, и полые микросферы – со стороны контакта с реакционной средой, как показано на рисунке 3.19. В формируемых пленках слой, состоящий из наночастиц, будет выполнять две функции: обеспечивать адгезионную прочность между подложкой и пленкой и увеличивать её поглощательную способность в диапазоне длин волн 300 – 400 нм. Полые микросферы должны повышать поглощение света в видимом диапазоне, увеличивая рассеяние солнечного света, и площадь реакционной поверхности с жидкой средой за счёт отсутствия на поверхности нанопор, приводящих к состоянию Касси.



1 – оптически прозрачная подложка (стекло); 2 – токопроводящий слой; 3 – слой из наночастиц; 4 – слой из полых микросфер; 5 – реакционная среда

Рисунок 3.19 – Схема пленочного фотокатализатора

Исследовались пленки, получаемые из суспензий состава: полиэтиленгликоль-400 (ПЭГ), водный раствор $Fe(NO_3)_3$, полые микросферы α-Fe_2O_3 на поверхности стекла с токопроводящим слоем FTO ($F:SnO_2$). Содержание ПЭГ изменялось до 15 % (масс.), концентрации водного раствора нитрата железа от 5 до 20 % (масс.), а его содержание в растворе до 70 % (масс.). В качестве образца сравнения использовалась пленка, приготовленная без раствора нитрата железа.

Нитрат железа, при термическом воздействии на воздухе превращающийся в наночастицы оксида, выполняет роль связующего. ПЭГ выступает в качестве пластификатора и позволяет увеличить содержание связующего в суспензии с сохранением её вязкости, достаточной для распределения по поверхности токопроводящего стекла.

Диапазон температур отжига суспензии ограничен от 400 до 600 °C. Нижняя граница связана с минимальной температурой разложения нитрата железа, а верхняя – с термической стабильностью токопроводящего слоя на подложке. Температура обработки нитрата железа существенно влияет на дисперсность получаемых наночастиц α-Fe_2O_3 [188, 189]. С учётом этого отжиг суспензии производился при минимальной температуре превращения нитрата в оксид железа – 400 °C.

Экспериментально было установлено, что для равномерного распределения суспензии без ПЭГ методом ракеля содержание нитрата железа должно составлять не более 40 % (масс.). В противном случае вязкости суспензии будет недостаточно для её равномерного распределения по поверхности. С другой стороны, уменьшение содержания нитрата приводило бы к снижению вероятности образования перешейков и адгезионного слоя между микросферами и токопроводящей подложкой.

На рисунке 3.20 приведено изображение поверхности пленки, полученной после термической обработки суспензии без связующего при 400 °C со скоростью нагрева 2 °C/мин и временем изотермической выдержки 4 часа. Пленка характеризуется сохранением сферической формы частиц и отсутствием «шеек» между ними. Уменьшение времени и температуры термообработки не приводило к образованию связей между частицами.

При отжиге распределенной суспензии с содержанием 5 и 10 % (масс.) раствора нитрата железа при 400 °C на поверхности пленки было обнаружено небольшое число соединенных между собой частиц. Типичное изображение поверхности пленки приведено на рисунке 3.21. Для увеличения числа «шеек» пленка пропитывалась раствором той же концентрации. Использовалось несколько способов пропитки: погружение в раствор, распределение раствора по поверхности пипеткой и выдержка пленки в тумане раствора. Первые два метода отличались низкой воспроизводимостью, поскольку в ряде случае происходило отслоение пленки. Третьим методом после двух циклов пропитка–отжиг была получена пленка, в которой большая часть

сфер связана между собой «шейками» (выделены на рисунке), обеспечивающими когезионную прочность пленки. Изображение поверхности этой пленки приведено на рисунке 3.22.

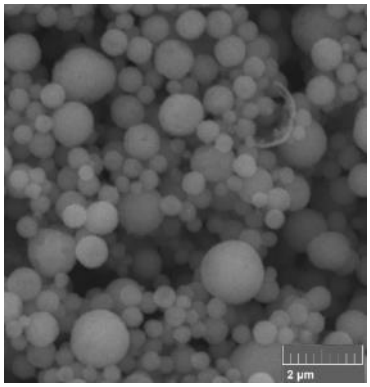


Рисунок 3.20 – СЭМ-изображение поверхности пленки, полученной без нитрата железа

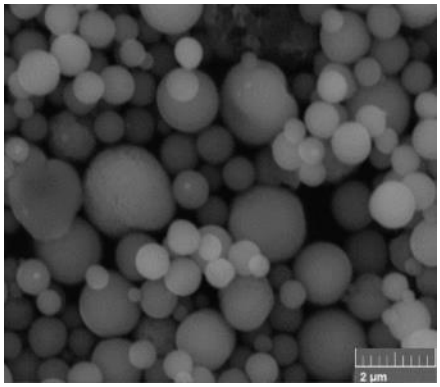


Рисунок 3.21 – СЭМ-изображение поверхности пленки, полученной из суспензии с содержанием 5 и 10 % (масс.) водного раствора нитрата железа

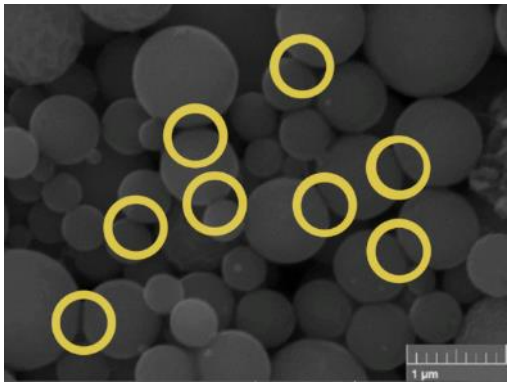
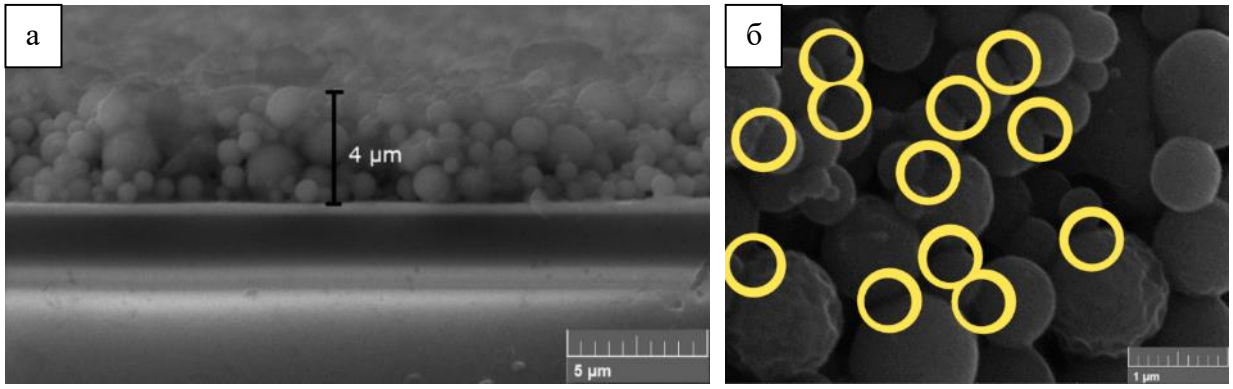


Рисунок 3.22 – СЭМ-изображение поверхности пленки, полученной после двух циклов пропитки 10 % (масс.) водным раствором нитрата железа

Увеличение содержания нитрата железа в водном растворе до 20 % (масс.) позволяет получить пленку толщиной около 4 мкм, состоящую из верхнего слоя связанных полых

микросфер и адгезионного наноструктурного слоя. Фотографии излома и поверхности получаемых пленок приведены на рисунке 3.23.



а – излом пленки, б – поверхность пленки

Рисунок 3.23 – СЭМ-изображение пленки, полученной из суспензии с 20 % водным раствором нитрата железа

При исследовании влияния добавления ПЭГ в состав суспензии на основе 20 % водного раствора нитрата железа и полых микросфер в суспензиях его содержание составляло 5, 10, 15 % (масс.). При этом концентрации порошка и водного раствора $Fe(NO_3)_3$ составляли 35, 25, 15 % (масс.) и 60, 65 и 70 % (масс.) соответственно. Фотографии поверхности пленки приведены на рисунках 3.24, 3.25 и 3.26. При наибольшем содержании ПЭГ и нитрата железа в суспензии образуется пленка с разрушенными микросферами и трещинами по всей поверхности пленки. Снижение содержания связующего и пластификатора до 65 и 10 % (масс.) соответственно предотвращает разрушение полых микросфер. При этом на поверхности подложки по-прежнему наблюдаются трещины шириной порядка 3 – 5 мкм. При минимальном содержании нитрата железа и ПЭГ удается избежать образование микротрещин и сформировать наноструктурный слой на поверхности подложки. Толщина пленки, получаемой данным методом, составляет порядка 2 мкм.

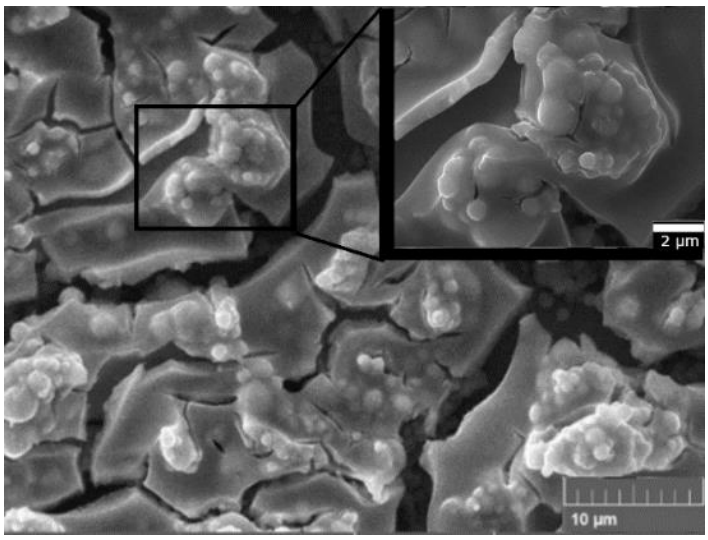
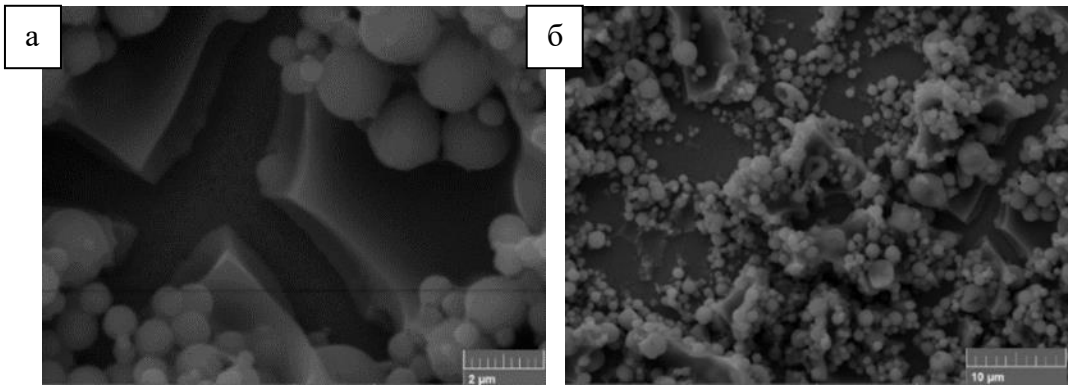
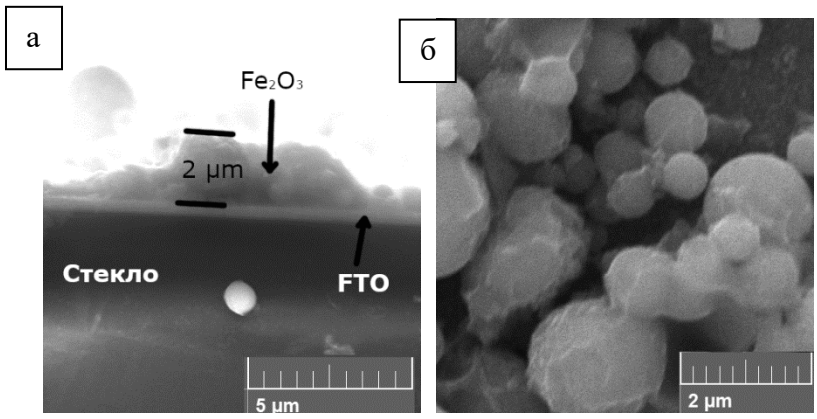


Рисунок 3.24 – СЭМ-изображение пленки, полученной из суспензии с содержанием ПЭГ 15 % (масс.) и нитрата железа 70 % (масс.)



а – сохранившие форму сферы, б – общее состояние поверхности

Рисунок 3.25 – СЭМ-изображение пленки, полученной из суспензии с содержанием ПЭГ 10 % (масс.) и нитрата железа 65 % (масс.)



а – излом пленки, б – поверхность пленки

Рисунок 3.26 – СЭМ-изображение пленки, полученной из суспензии с содержанием ПЭГ 5 % (масс.) и раствора нитрата железа 60 % (масс.)

На рисунке 3.27 представлены дифрактограммы, снятые для пленок, полученных из суспензий состава: 20 % водный раствор нитрата железа + полые микросферы (серия 20) и 20 % водный раствор нитрата железа + ПЭГ + полые микросферы (ПЭГ 5). Дифракционные пики для данных пленок идентичны и относятся к фазам α-Fe_2O_3 и SnO_2. Оксид олова является токопроводящим слоем на поверхности стекла. У пленки с ПЭГ наблюдается повышенная относительная интенсивность пика, относящегося к подложке, что связано с меньшей толщиной пленки.

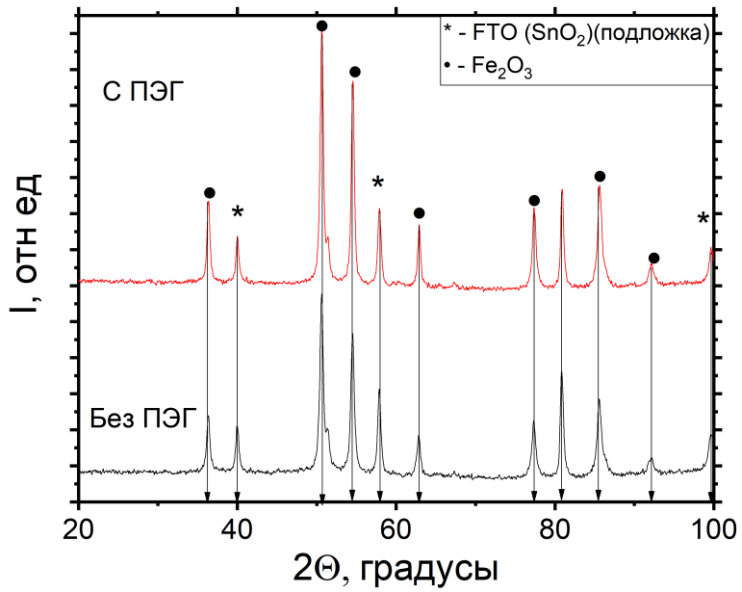


Рисунок 3.27 – Дифрактограммы полученных пленок

Процесс образования пленки из суспензии можно разделить на 2 этапа. На первом этапе в распределенной по поверхности подложки суспензии жидкая фаза располагается на поверхности субстрата и в местах контакта субмикронных частиц. Её нахождение в области контакта связано со смачиваемостью нитратом железа оксида железа. На втором этапе при термическом воздействии из суспензии испаряется вода, в результате чего образуется пересыщенный раствор нитрата железа, что приводит к росту островков $Fe(OH)_2NO_3$ на поверхности подложки и «шеек» в точке контакта микросфер.

На поверхности наиболее энергетически выгодными участками для выделения твердой фазы из жидкой будут являться точки контакта микросферы и подложки – в данных точках изменение поверхностной энергии будет минимальным, поскольку рост наночастиц α-Fe_2O_3 будет происходить на микросферах такого же фазового состава (по этой же причине предпочтительными точками роста для наночастиц будут области контакта микросфер), а оксид олова характеризуется достаточной смачиваемостью раствором (краевой угол смачивания ~ 50°) [187].

При повышении температуры свыше 350 °C выделившийся дигидроксонитрат ($Fe(OH_2)_2NO_3$) железа распадается, образуя α-Fe_2O_3 [190, 191]. В процессе данного превращения в пленке могут возникать сжимающие напряжения, поскольку молекулярный объем $Fe(OH)_2NO_3$ существенно больше, чем у α-Fe_2O_3. Из этого следует, что при формировании пленки из суспензии с высоким содержанием нитрата железа и жидкой фазы полые микросферы будут испытывать сжимающие напряжения, которые могут являться причиной их разрушения в случае использования суспензии с ПЭГ и нитратом железа повышенных концентраций, что наблюдалось в проведенных экспериментах, описанных выше.

На основании исследований влияния состава суспензии на структуру пленки можно заключить, что из суспензии состава 20 % (масс.) водный раствора нитрата железа / полые микросферы в соотношении 2 к 3 отжигом при температуре 400 °C может быть получена пленка толщиной 4 мкм, состоящая из полых микросфер α-Fe_2O_3 с достаточной адгезионной и когезионной прочностью для применения в качестве фотокатализатора. Добавление ПЭГ и использование таких же режимов позволяет сформировать пленку толщиной 2 мкм с пространственно разделенными слоями нано- и микрочастиц при использовании компонентов в соотношении 7/1/12 (α-Fe_2O_3 полые микросферы/ПЭГ/20 % водный раствор нитрата железа).

4 Фазообразование в процессе модифицирования α-Fe_2O_3 ионным потоком Ti

Как было отмечено ранее, повысить эффективность фотокатализаторов возможно через увеличение концентрации носителей заряда и их времени жизни путем модифицирования. В качестве модификатора используются переходные металлы. Одновременное повышение фотокаталитических свойств достигается за счёт создания кислородных вакансий. Как правило, эти изменения структуры и состава материала достигаются за счёт использования прекурсоров, содержащих легирующие элементы, а создания кислородных вакансий добиваются путём подбора режимов получения пленок. Эффективными способами модифицирования фотокатализаторов могут быть ионно-плазменные и электронно-лучевые методы поверхностной обработки. Данные методы позволяют одновременно с введением в материал необходимого элемента генерировать вакансии в результате распыления поверхностных атомов. При этом разделение этапов создания пленки и её модифицирования даёт более широкие возможности варьирования структуры пленки, её элементного и фазового состава.

4.1 Моделирование процесса модифицирования пленочных и массивных образцов на основе гематита ионами титана

Для выявления возможных механизмов изменения фазового состава в приповерхностных слоях материала в программной среде SRIM, основанной на теории линейных каскадов, был смоделирован процесс модифицирования поверхности α-Fe_2O_3 ионами Ti. Оценивалась глубина проникновения иона титана в α-Fe_2O_3 и коэффициенты распыления атомов железа и кислорода в диапазоне энергий от 1 до 50 кэВ. На рисунке 4.1 приведено распределение атомов Ti в подложке при различных энергиях бомбардирующего иона. Распределение может быть описано функцией Гаусса. С увеличением энергии иона математическое ожидание глубины проникновения увеличивается линейно от 2 до 25 нм, как и среднеквадратичное отклонение, что демонстрируется рисунком 4.2.

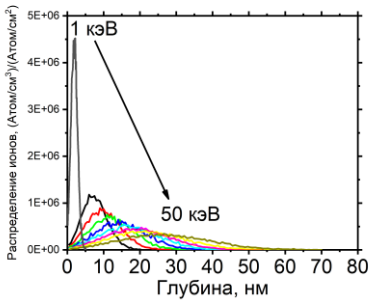


Рисунок 4.1 – Распределение атомов Ti в подложке α-Fe_2O_3 при варьировании энергии бомбардирующего иона в диапазоне от 1 до 50 кэВ

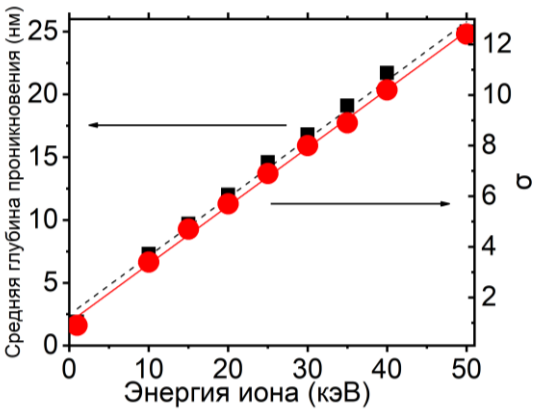


Рисунок 4.2 – Зависимость средней глубины проникновения от энергии иона

На рисунке 4.3 представлены зависимости коэффициентов распыления приповерхностных атомов кислорода и железа. Из графика видно, что при энергиях ионов от 15 до 50 кэВ коэффициенты распыления находятся на пологом максимуме. Следует отметить, что в диапазоне энергий от 2 до 15 кэВ увеличение коэффициентов распыления атомов железа и кислорода происходит с различной скоростью. Это связано с более низкой энергией связи кислорода в сравнении с атомами железа в α-Fe_2O_3. Выход зависимости на экстремум в исследуемом диапазоне энергий характеризуется тем, что при увеличении энергии иона средняя глубина проникновения увеличивается, что приводит к снижению энергии, передаваемой от иона атомам на поверхности.

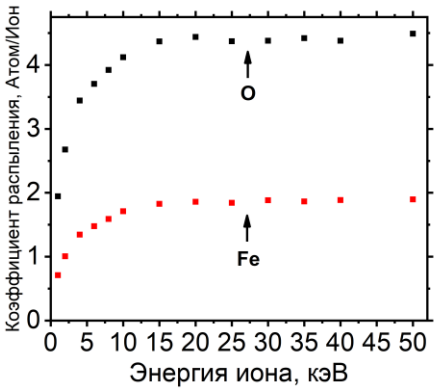


Рисунок 4.3 – Зависимость коэффициента распыления атомов железа и кислорода от энергии бомбардирующего иона титана

Соотношение среднего числа выбитых атомов кислорода к одному атому железа приведено на рисунке 4.4. При значениях энергии иона от 1 до 10 кэВ десятью ионами титана выбиваются 1 атом железа и от 27 до 24 атомов кислорода. Таким образом в приповерхностных слоях может происходить процесс восстановления α-Fe_2O_3 до оксидов с более низкими степенями окисления железа. Как указывалось выше, это связано с меньшей энергией

межатомной связи атомов O в сравнении с атомами Fe. Аналогичное явление фиксируется в экспериментах по высокотемпературному отжигу α-Fe_2O_3 в разряженной атмосфере. На рисунке 4.5 [178] показано, что при давлении порядка 10^{-6} мбар и температуре 800 °C Fe_2O_3 восстанавливается до Fe_3O_4. Теоретические расчёты показывают, что при давлении порядка 10^{-12} мбар и 1000 °C возможно восстановление до Fe.

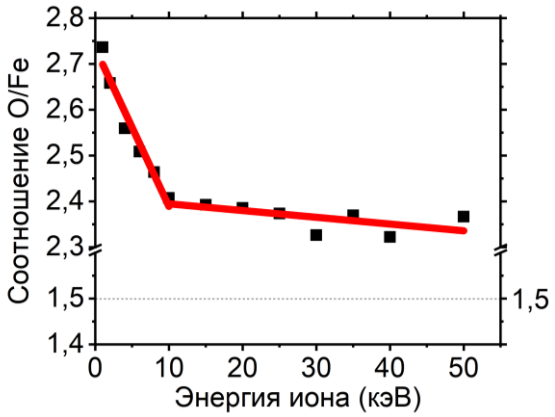


Рисунок 4.4 – Зависимость отношения числа распыленных атомов кислорода к одному выбитому атому железа от энергии иона, взаимодействующего с подложкой

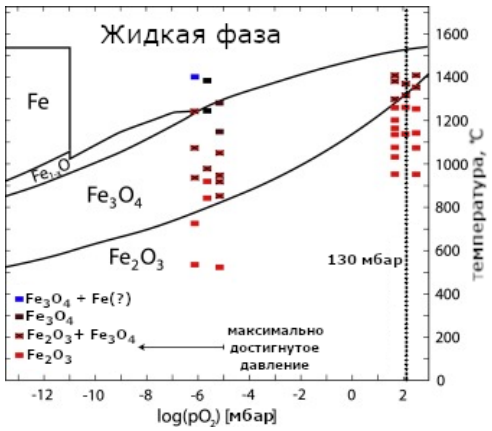


Рисунок 4.5 – P–T фазовая диаграмма α-Fe_2O_3 [178]

4.2 Модифицирование объёмных образцов α-Fe_2O_3 стационарным потоком ионов Ti с энергией до 2 кэВ

При проведении модифицирования объёмного образца необходимо не только достичь требуемого элементного и фазового состава, но и сохранить площадь контактной поверхности с реакционной средой, характеризующейся $П_{откр}$.

В полученном материале, модифицированном ионами, сохраняется разноуровневая пористость. СЭМ-изображение поверхности модифицированных образцов приведено на рисунке 4.6. Она характеризуется заметной пористостью. Измерение $П_{откр}$ полученных образцов показало

аналогичные значения с образцами до модифицирования, что свидетельствует о сохранении открытой пористости.

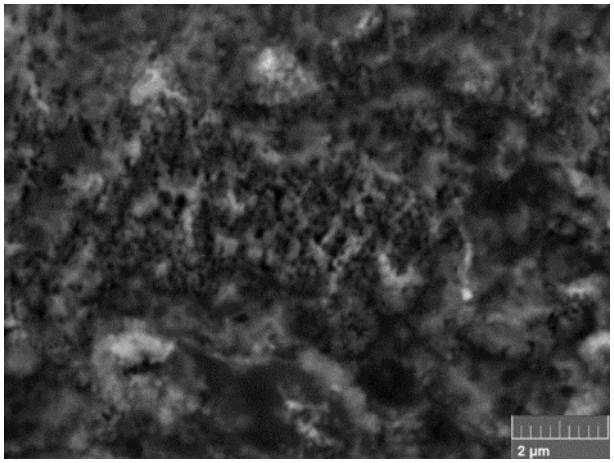
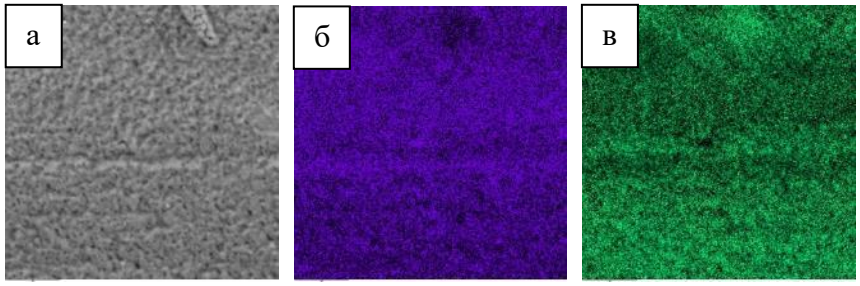


Рисунок 4.6 – СЭМ-изображение поверхности объёмного образца α-Fe_2O_3, модифицированного ионами Ti

На рисунке 4.7 приведена карта распределения элементов по поверхности образца, полученного методом SPS и модифицированного ионами Ti. Все элементы распределены по поверхности равномерно (коэффициент вариации составил 27 %).



а – СЭМ-изображение поверхности; б – Fe; в – Ti

Рисунок 4.7 – СЭМ-изображение и карта распределения элементов по поверхности объёмного образца α-Fe_2O_3. модифицированного ионами Ti

Дифрактограмма модифицированного образца приведена на рисунке 4.8. Исследования фазового состава модифицированного образца показали, что в результате обработки ионами на поверхности образовались фазы рутила и титаномагнетита. Учитывая результаты моделирования, можно предположить, что механизм образования шпинели $TiFe_2O_4$ выглядит следующим образом: ионы Ti с энергией порядка 2 кэВ преимущественно выбивают кислород с поверхности бомбардируемого материала, проникают в приповерхностную область, формируя интерслой и разогревая поверхность в результате передачи энергии атомам подложки при

соударениях. При температурном воздействии фазы Ti; Fe и Fe_2O_3 взаимодействуют между собой, что приводит к образованию шпинели $TiFe_2O_4$. Возможность образования $TiFe_2O_4$ в смеси данных фаз при температуре более 300 °C была показана в [192]. Температура подложки в процессе бомбардировки плазменным потоком достигает порядка 900 °C [193].

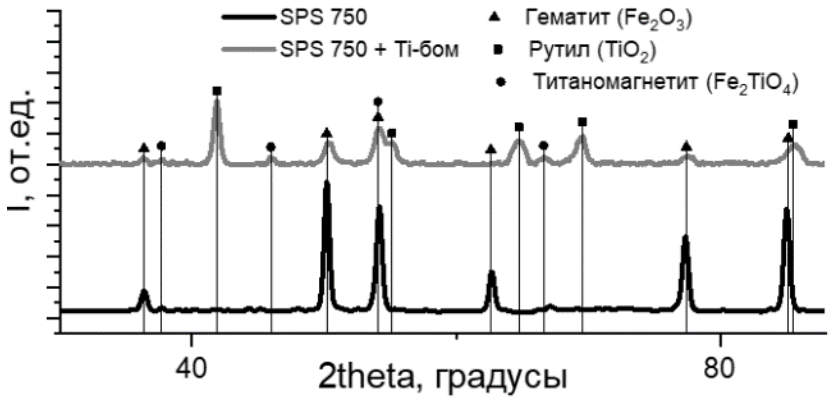


Рисунок 4.8 – Дифрактограммы образца SPS 750 до и после модифицирования ионами Ti

4.3 Модифицирование пленочных образцов α-Fe_2O_3 стационарным потоком ионов Ti с энергией до 2 кэВ

Модифицирование поверхности пленочных фотокаталитических материалов осложнено низкой термической стабильностью подложки. Для предотвращения деградации подложки была изготовлена оснастка из меди, характеризующейся высокой теплопроводностью, обеспечивающей теплоотвод от образца, подвергаемого ионной обработке. На основании работы, ранее проводимой на кафедре, по определению распределения плотности ионного потока, формирующегося с помощью вакуумно-дугового испарителя титанового катода [194], было выбрано положение образца в рабочей камере, где плотность ионного потока, воздействующего на него, наименьшая. Время бомбардировки было снижено до трех минут. Ток дуги и напряжение смещения сохранялись теми же.

Результаты исследования морфологии и элементного состава поверхности модифицированных пленок, приведенные на рисунке 4.9, показали, что в результате бомбардировки произошло частичное отслоение покрытия. Это может быть связано с высокой разницей коэффициентов линейного термического расширения (КЛТР) оксида железа и стекла. КЛТР гематита составляет $7 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}, а стекла $5 \cdot 10^{-7}$ K^{-1}.

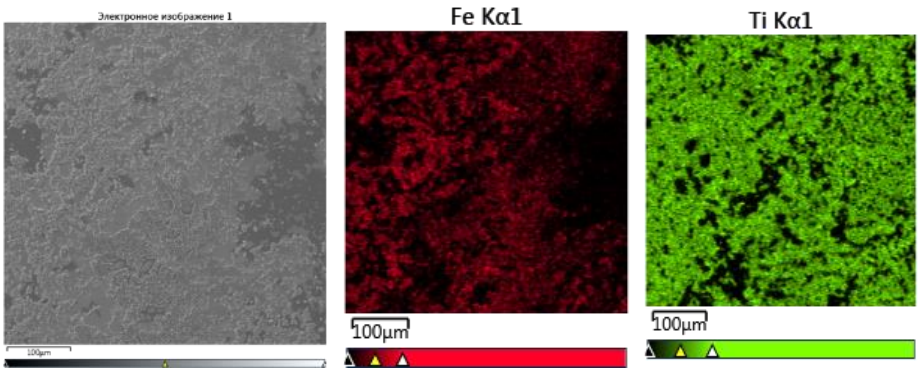


Рисунок 4.9 – СЭМ-изображение и карта распределения элементов по поверхности пленки на основе α-Fe_2O_3, модифицированной ионами Ti с энергией ~ 2 кэВ

4.4 Модифицирование пленочных образцов α-Fe_2O_3 импульсным потоком ионов Ti с энергией 35 кэВ

Использование импульсных источников ионов позволяют кратковременно получать высокую плотность потока и, следовательно, снижать температурную нагрузку на композицию пленка + подложка. Это позволит предотвратить отслоение пленки α-Fe_2O_3 при модифицировании ионами Ti, наблюдаемое при её обработке стационарным потоком. Серией экспериментов установлено, что расстояние от источника до подложки должно быть не менее 30 см, частота генерации дуги не менее 7 Гц и длительность дугового разряда не менее 400 микросекунд. Данный режим обеспечивает стабильный равномерный поток ионов титана. Это позволяет равномерно распределить титан по поверхности пленки. На рисунке 4.9 приведена карта распределения титана по поверхности модифицированной пленки (энергия бомбардирующих ионов составляла 35 кэВ, время имплантирования 1 час). На основе определения элементного состава в 10 равноудаленных точках был определен коэффициент вариации, который составил 3 %. Концентрация титана имела значение ~ 0,5 % (ат.)

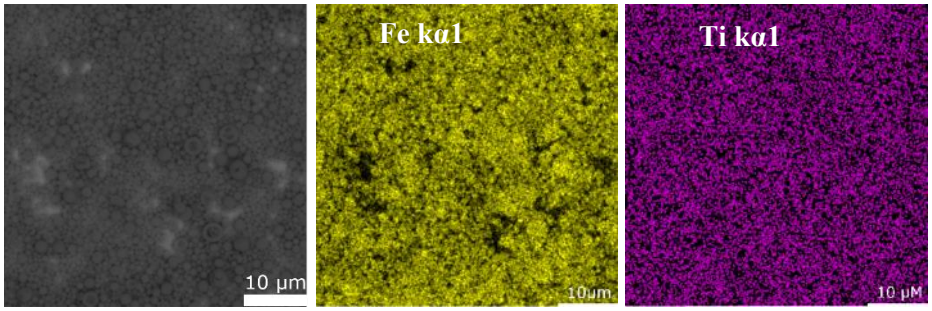


Рисунок 4.10 – Изображение поверхности и карта распределения элементов в модифицированной пленке на основе α-Fe_2O_3

Методом РФЭС были получены концентрационные профили распределения элементов для образца, модифицированного ионами Ti импульсным источником, которые приведены на

рисунке 4.11. Видно, что атомы Ti формируют слой с максимумом концентрации на глубине 15 нм от поверхности, что близко к значению, полученному при моделировании (19 нм). Отличие от результата моделирования процесса модифицирования образцов α-Fe_2O_3 ионным потоком заключается в более широкой зоне распределения титана. Это связано с процессами диффузии, которые активизируются в результате передачи энергии от ионов (повышении температуры) атомам приповерхностного слоя пленки. Эти процессы не учитывались при моделировании.

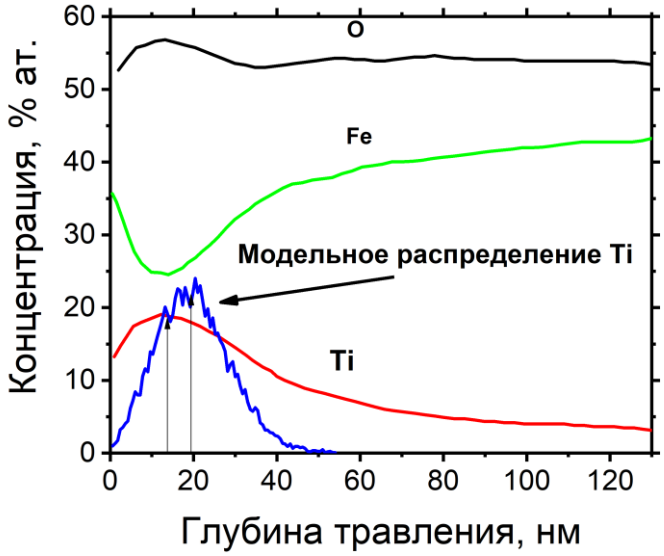


Рисунок 4.11 – Концентрационный профиль распределения элементов в образце, модифицированном импульсным источником

Для оценки фазового состава модифицированного слоя использовались РФЭ спектры высокого разрешения. Спектры Fe2p показаны на рисунке 4.12. Спектр до травления описывается мультиплетом Fe_2O_3, после травления – мультиплетом FeO, [195, 196], что можно объяснить восстановлением оксида в результате преимущественного распыления атомов кислорода ионным пучком. Спектры Ti2p показаны на рисунке 4.13. Пик Ti2p3/2 при 458,6 эВ [197] соответствует связи титана с кислородом с валентностью IV. После травления спектр значительно расширился, но положение основного пика не изменилось, что может быть связано с появлением связи титана с кислородом с валентностью III. Спектры O1s (рис. 4.14) имеют пик при 530,2 эВ, что соответствует оксидам [198].

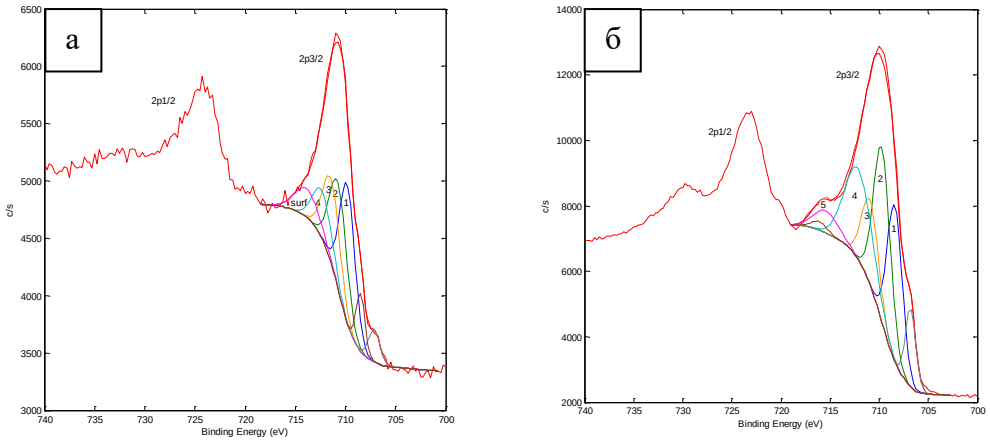


Рисунок 4.12 – Спектры Fe2p до (а) и после (б) травления для образца, модифицированного ионами Ti импульсным источником

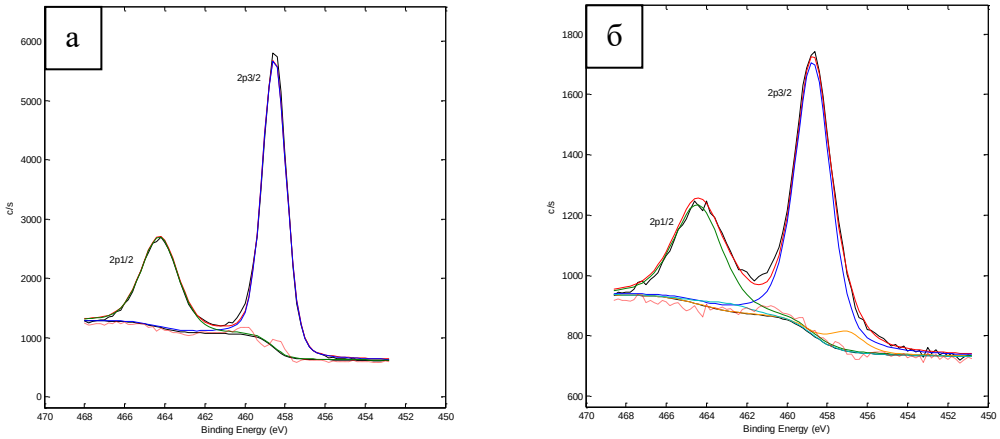


Рисунок 4.13 – Спектры Ti2p до (а) и после (б) травления для образца, модифицированного ионами Ti импульсным источником

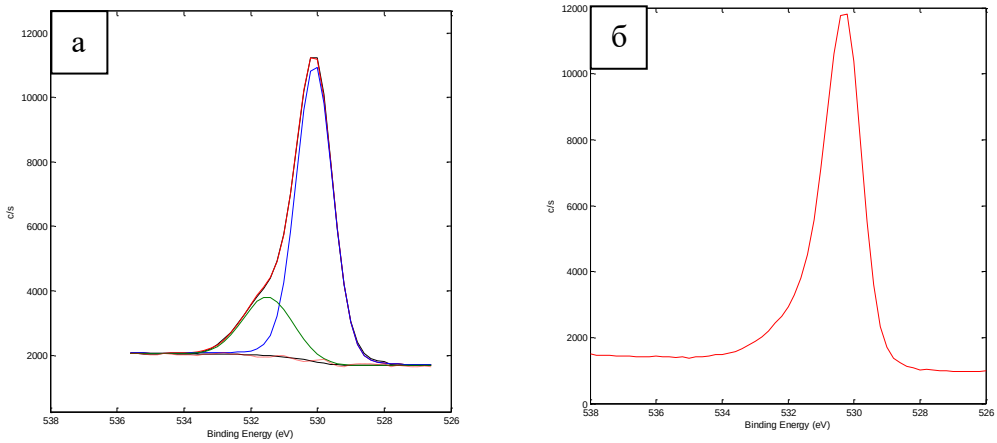
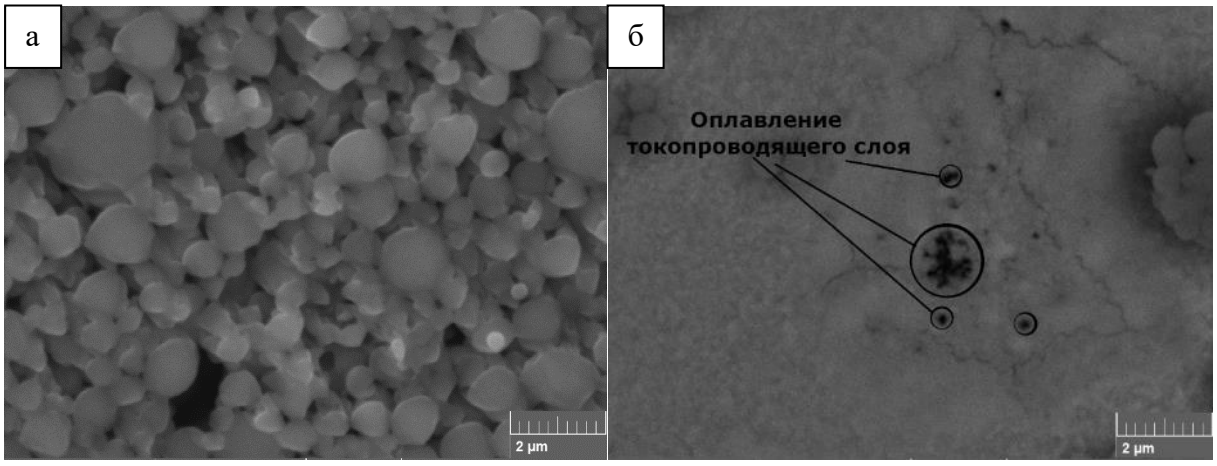


Рисунок 4.14 – Спектры O1s до (а) и после (б) травления для образца, модифицированного ионами Ti импульсным источником

4.5 Модифицирование пленочных образцов α-Fe_2O_3 титаном потоком высокоэнергетических электронов

Для подбора оптимального способа модифицирования пленки α-Fe_2O_3 титаном, обеспечивающего наименьшею вероятность деградации пленочного материала, был использован способ внедрения атомов титана в пленку обработкой электронным пучком поверхности пленки, на которую предварительно методом магнетронного напыления был нанесен слой титана. Электронный пучок, передавая энергию приповерхностным атомам, будет активизировать процессы диффузии Ti в пленку. Предварительно было определено максимальное количество импульсов, которое не приводило бы к деградации пленки. На основе исследований СЭМ было определено, что максимальное количество импульсов составляет 50. На рисунке 4.15 приведены изображения поверхности образцов, облученных 50-ю и 300-ми импульсами. Видно, что после 300 импульсов заметно разрушение токопроводящего слоя.



а – 50 импульсов; б – 300 импульсов

Рисунок 4.15 – СЭМ-изображение поверхности пленки после обработки электронным пучком

На следующем этапе была определена оптимальная толщина титанового слоя, наносимого методом магнетронного напыления. На основе СЭМ-изображений изломов стекол с распыленным на них титаном при различных временах проведения процесса была определена скорость роста покрытия, которая составила 70 нм/мин как показано на рисунке 4.16.

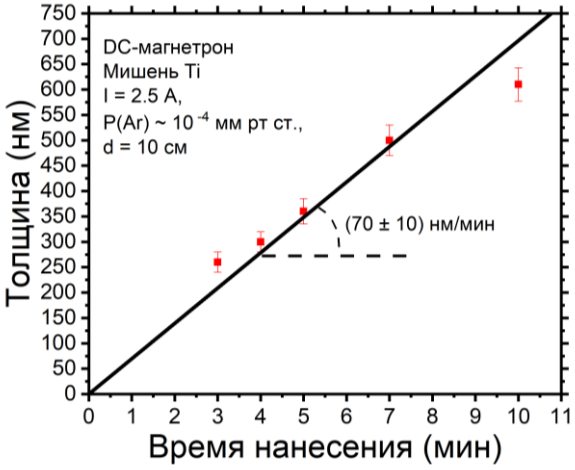
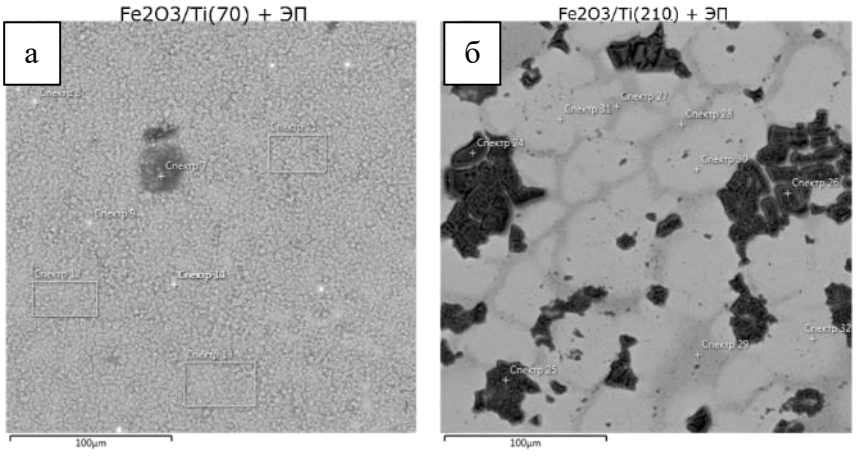


Рисунок 4.16 – Зависимость толщины титановой пленки от времени распыления

Облучению пучком подверглись пленки α-Fe_2O_3 с нанесенным титановым слоем толщиной 70, 210, 350 и 700 нм. На рисунке 4.17 приведено состояние поверхности пленки после обработки электронным пучком. Видно, что при слое Ti толщиной 210 нм в результате воздействия электронного пучка пленка отслаивается, а при слое 70 нм – сохраняется. Это может быть связано с более высокими макронапряжениями в пленке большей толщины. Так, в работе [199], где исследовалось влияние толщины слоя титана, нанесенного на Si подложку, на макронапряжения, было показано, что при толщине Ti порядка 200 нм сжимающие напряжения сменяются растягивающими, что и может быть причиной наблюдаемого отслоения пленки в экспериментах. Для сохранившейся пленки концентрация Ti, определенная методом ЭДС, составила 1,7 % (ат.), а коэффициент вариации 16 %.



а – толщина Ti слоя 70 нм; б – толщина Ti слоя 210 нм

Рисунок 4.17 – СЭМ-изображение в режиме отраженных электронов поверхности пленки Fe_2O_3 с нанесенным на неё слоем Ti различной толщины после обработки ионным пучком

На рисунках 4.18 и 4.19 приведены концентрационные профили распределения элементов и их спектры высокого разрешения для пленочных образцов, модифицированных с использованием потока высокоэнергетических электронов. Главное отличие распределения титана в пленке, полученной этим методом, от пленки, полученной с использованием импульсного источника, заключается в отсутствии экстремального распределения концентрации титана в модифицированном слое. Её значения характеризуется экспоненциальным снижением от поверхности. Концентрация титана на поверхности более чем в 2 раза больше концентрации Fe. По соотношению концентраций Ti, Fe и O можно предположить образование соединений на основе оксидов титана. Данное распределение Ti объясняется диффузией, вызванной нагревом поверхностного слоя под воздействием потока электронов. Спектр Fe2p, приведенный на рисунке 4.19а, описывается мультиплетом FeO (пики 1–5) [195, 196] и пиком, соответствующим металлическому железу (энергия связи (Есв) Fe2p3/2 – 706,7 эВ), что можно объяснить восстановлением Fe_2O_3 под ионным пучком [200]. Есв спектра O1s составила 530,3 эВ, что говорит об оксидных связях. Спектр Ti2p соответствует TiO_2. Есв Ti2p3/2 – 458,7 эВ [197].

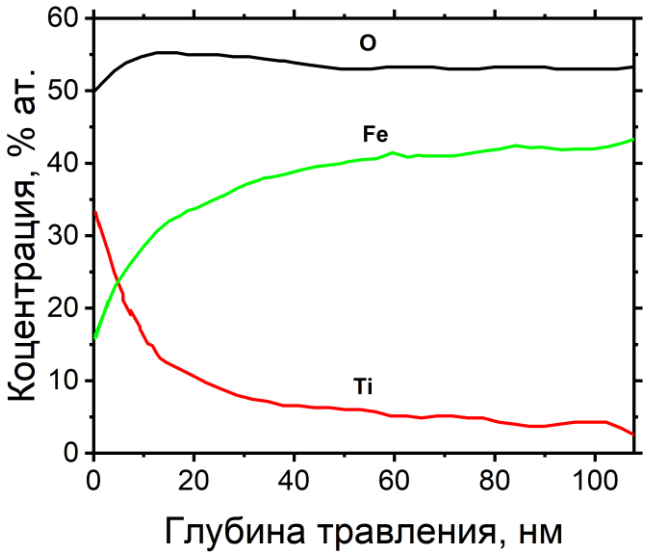
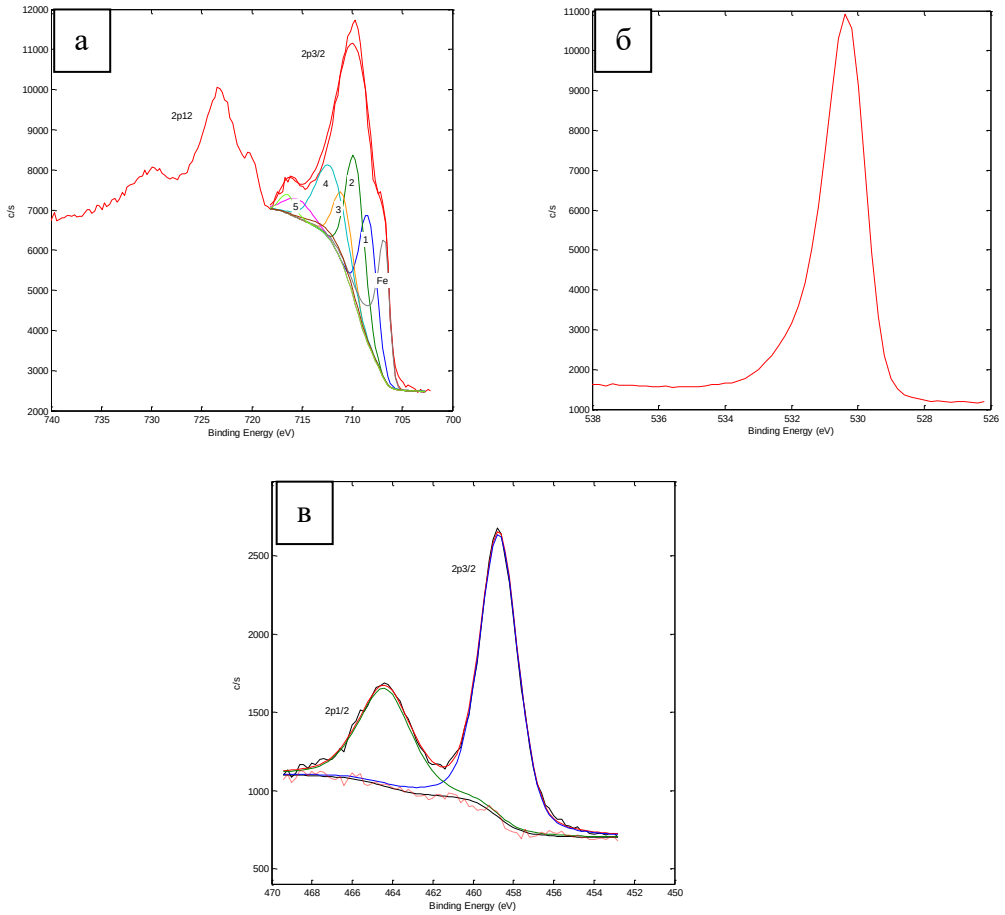


Рисунок 4.18 – Профили распределения элементов в образце α-Fe_2O_3, модифицированном потоком электронов, воздействующих на предварительно нанесенный слой титана



а – Fe2p; б – O1s; в – Ti2p

Рисунок 4.19 – РФЭС спектры высокого разрешения для образца, модифицированного путем нанесения 70 нм Ti слоя с последующей обработкой электронным потоком

4.6 Выводы по главе 4

Результаты моделирования модифицирования α-Fe_2O_3 ионами титана показывают, что при воздействии ионных потоков имеет место преимущественное распыление атомов кислорода. Это подтверждается экспериментально – в массивных образцах при воздействии на них ионным потоком с энергией ионов Ti ~ 2 кэВ образуется шпинель Fe_2TiO_4, формирование которой возможно при взаимодействии TiO_2, Fe и Fe_2O_3. Данным методом получено относительно равномерное распределение титана по поверхности модифицированных образцов с коэффициентом вариации ~ 27 %.

Модифицирование пленочных образцов α-Fe_2O_3 стационарным ионным потоком с плотностью энергии порядка 10^{11} Вт/м^2 приводит к отслоению пленки в результате разогрева композиции, и различия КЛТР α-Fe_2O_3 и материала подложки на порядок. Этого можно избежать, используя импульсный источник ионов, в котором возможно через изменение скважности и частоты импульсов ионных потоков регулировать интенсивность теплового воздействия.

Реализация импульсного режима модифицирования Ti с частотой 7 Гц, скважностью 350 и энергией ионов 35 кэВ дала возможность сформировать слой титана в пленке α-Fe_2O_3 с сохранением цельности композиции пленка + подложка и равномерным распределением Ti по поверхности (коэффициент вариации составил 3 %). Титан находится в связанном с кислородом состоянии. Профиль концентрации титана характеризуется максимумом на глубине 15 нм от поверхности, что совпадает с модельными представлениями о процессах внедрения ионов титана в облучаемый материал по каскадному механизму (19 нм).

Использование метода модифицирования пленочных материалов путем обработки предварительно нанесенного на пленку α-Fe_2O_3 методом магнетронного напыления слоя Ti толщиной ~70 нм потоком высокоэнергетических электронов с плотностью энергии в импульсе 0,15 Дж/см^2 в течение 50 секунд даёт возможность получить плёнки с равномерным распределением титана (коэффициент вариации 16 %) с экспоненциально убывающей от поверхности концентрацией титана. Увеличение времени обработки приводит к разрушению токопроводящего слоя в результате перегрева. Увеличение толщины слоя Ti сопровождается отслаиванием пленки α-Fe_2O_3 из-за возникновения термических напряжений, вызванных разностью КЛТР Ti и α-Fe_2O_3. Различия в распределении концентрации Ti в поверхностных слоях пленки α-Fe_2O_3 приводят к формированию различных фаз. При использовании импульсного ионно-плазменного источника Ti формируется сложный оксид с преобладанием атомов железа, а при модифицировании с применением электронно-лучевой обработки – сложный оксид с преобладанием атомов Ti. В обоих методах валентность титана равна IV.

5 Взаимосвязь структуры, состава разработанного материала с разноуровневой пористостью на основе α-Fe_2O_3 с их оптическими и фотокаталитическими свойствами

5.1 Оптические свойства объёмных и пленочных материалов с разноуровневой пористостью на основе α-Fe_2O_3

На рисунке 5.1 приведены диффузные спектры отражения для объёмных образцов, которые были получены методом искрового плазменного спекания при температуре 750 °С, до и после модифицирования ионами титана. Объемные материалы слабо отражают свет в видимом диапазоне и имеют коэффициент поглощения порядка 99,5 и 99 %.

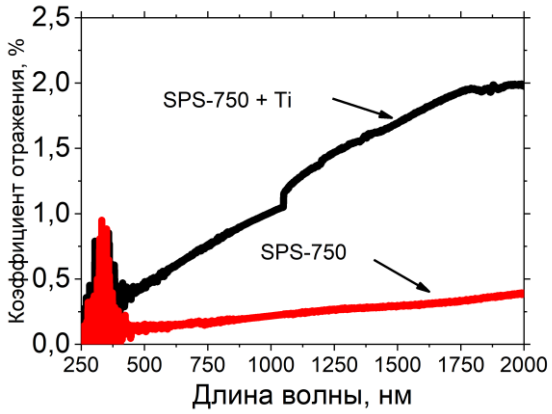
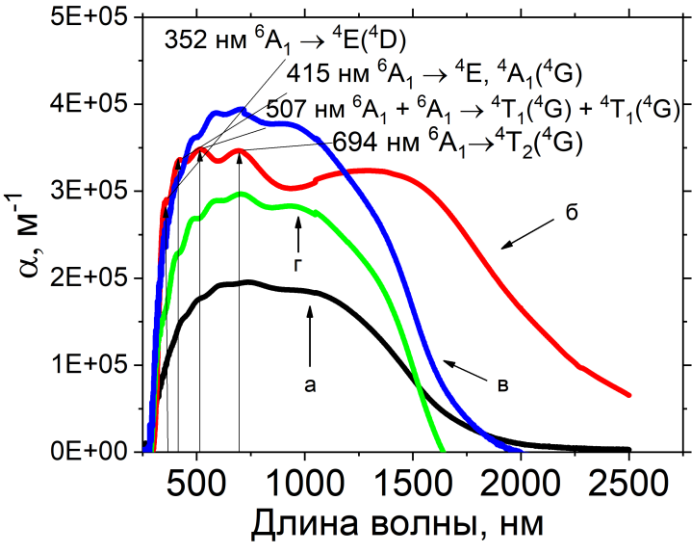


Рисунок 5.1 – Диффузные спектры отражения объемного порошкового образца на основе α-Fe_2O_3 до и после модифицирования

На основании спектров диффузного пропускания и отражения определены зависимости показателя поглощения от длины волны света для пленок. На рисунке 5.2 представлены спектры поглощения для пленок, полученных из суспензий с добавлением полиэтиленгликоля (ПЭГ 5) и без него (серия 20), а также для пленок серии ПЭГ(5), модифицированных Ti с использованием импульсного источника и воздействием электронным пучком на пленку с предварительно нанесенным слоем титана. Видно, что поглощение пленки серии ПЭГ(5) в сравнении с пленкой серии 20 примерно в два раза больше в диапазоне длин волн видимого света. Способ введения титана в плёнку оказывает разное влияние на их оптические свойства. Импульсное воздействие ионного потока увеличивает коэффициент поглощения, а обработка титанового слоя электронным пучком – снижает. Это связано с различным распределением титана в приповерхностных слоях, приводящим к формированию на поверхности пленки, модифицированной электронным пучком, фаз на основе TiO_2, которые имеют больший

коэффициент пропускания в сравнении с фазами на основе оксида железа, которые формируются при импульсной ионно-плазменной обработке.



а – серия 20; б – ПЭГ(5); в – ПЭГ (5), модифицированная Ti импульсным методом; г – ПЭГ (5), модифицированная Ti с использованием электронного пучка

Рисунок 5.2 – Зависимость коэффициента поглощения от длины волны для пленок на основе α-Fe_2O_3

Также пленка серии ПЭГ(5) имеет 4 пика поглощения: 352, 415, 507, 694 нм, при этом на спектре пленки серии 20, эти пики менее отчетливы.

Наблюдаемые на рисунке 5.2 адсорбционные пики соответствуют указанным d-d переходам ($^6A_1 \rightarrow {}^4E(^4D)$; $^6A_1 \rightarrow {}^4E, {}^4A_1(^4G)$; $^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(^4G)$) и двойному переходу ($^6A_1 + {}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1(^4G) + {}^4T_1(^4G)$) [132, 201]. Для серии ПЭГ 5 адсорбционные пики при 352, 415 и 507 нм более заметны, чем для серии 20. Это связано с наличием слоя из наночастиц в пленках ПЭГ(5), для которых характерны указанные выше пики . Адсорбционный пик при ~ 700 нм, наблюдаемый в пленках обеих серий, характерен для полых микросфер α-Fe_2O_3 [201].

Таким образом, представленные спектры поглощения показывают, что структура с пространственным распределением наночастиц и полых микросфер α-Fe_2O_3 обладает большей поглощательной способностью в видимом диапазоне солнечного света, чем пленка на основе полых микросфер.

5.2 Фотоэлектрохимические и фотокаталитические свойства материалов на основе α-Fe_2O_3

5.2.1 Фотоэлектрохимические и фоткаталитические свойства массивных образцов

Изучено фотоэлектрохимическое поведение объёмных образцов, полученных методом SPS при 750 °C до и после модифицирования ионами титана, вольтамперные кривые для которых приведены на рисунке 5.3. Из кривых видно, что при потенциале 1 В vs Ag/AgCl плотность тока (скорость анодной реакции) на порядок выше в образце, модифицированном титаном. Это связано с образованием на поверхности образца шпинели Fe_2TiO_4, характеризующейся большей подвижностью и концентрацией носителей заряда [202].

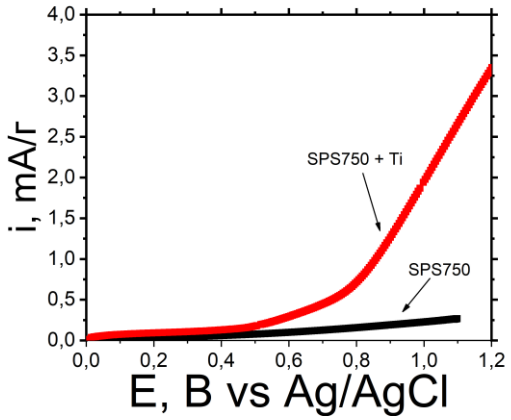


Рисунок 5.3 – Вольтамперные кривые, снятые для модифицированного и немодифицированного объёмных образцов в темноте

На рисунке 5.4 приведены потенциостатические кривые для массивных образцов при потенциале 1 В относительно ХСЭ. Установлено, что при длительном освещении немодифицированных образцов плотность тока увеличивается с 0,279 до 0,320 мА/г, а после модифицирования – с 1,895 до 2,278 мА/г. При освещении наблюдалось нетипичное для фотоэлектродов поведение – после резкого увеличения фототока в момент освещения, связанного с генерацией носителей заряда, наблюдался нетипичный плавный рост плотности тока с 0,298 до 0,320 мА/г и с 2,006 до 2,278 мА/г для немодифицированного и модифицированного образцов соответственно. Увеличение плотности тока на порядок после модифицирования связывается с образованием на поверхности фазы Fe_2TiO_4, обладающей большей концентрацией носителей заряда [202]. Большая плотность фототока (изменение плотности тока при освещении) может быть связана с большим временем жизни фотогенерированных носителей заряда. Увеличение времени жизни носителей заряда обуславливается формированием структуры $Fe_2O_3/Fe_2TiO_4/TiO_2$, которая увеличивает эффективность разделения заряда.

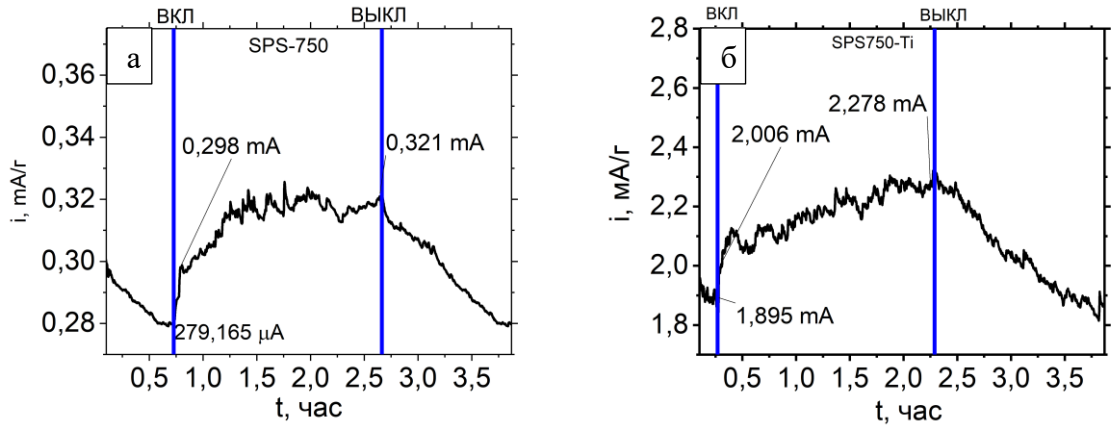
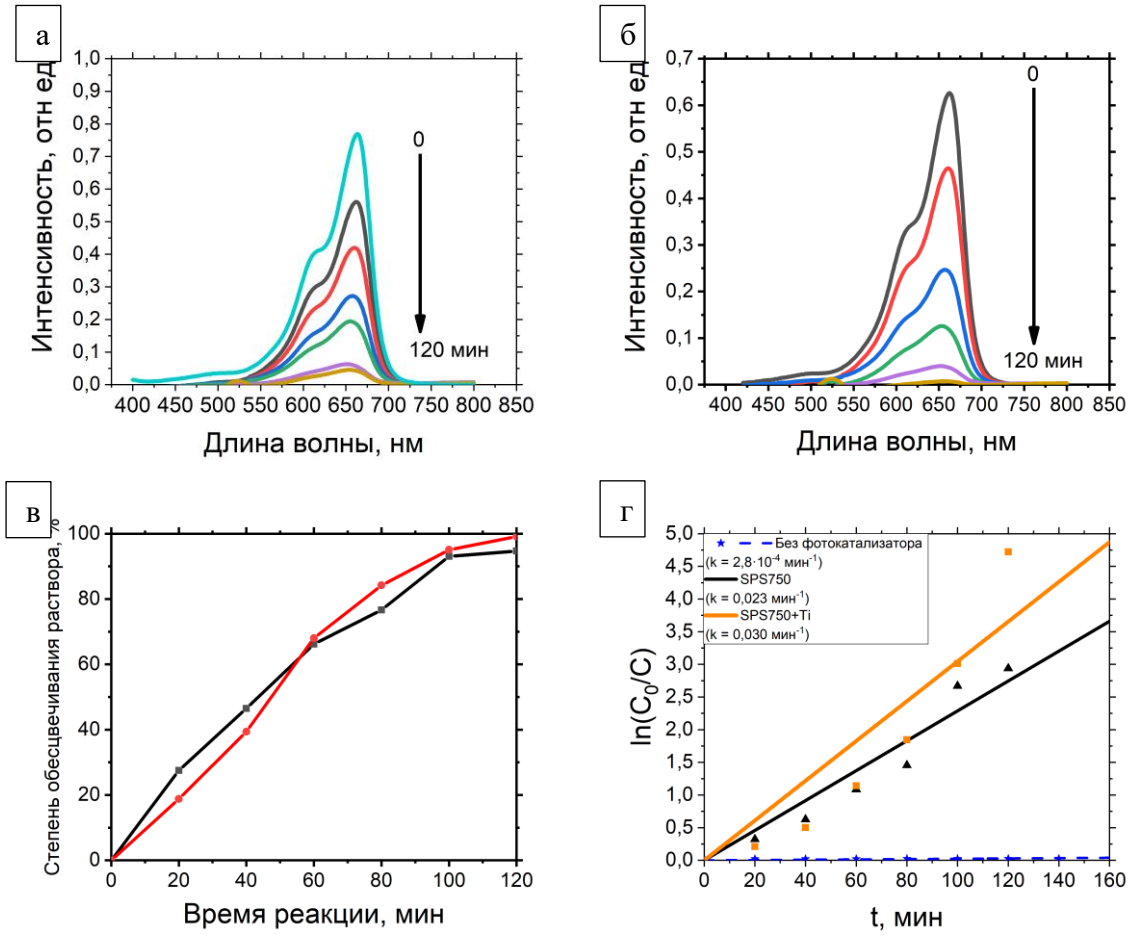


Рисунок 5.4 – Потенциостатические кривые для массивных образцов, полученных методом SPS при температуре 750 ℃, до (а) и после (б) модифицирования ионами титана с энергией 2 кэВ

Результаты исследования фотокаталитических свойств, исследуемых по реакции деградации метиленового синего (МС), приведены на рисунке 5.5. Степень обесцвечивания раствора и константы скорости реакции определялись из спектров поглощения растворов МС, которые представлены на рисунках 5.5(а) и 5.5(б) для образцов серий SPS750 и SPS750 Ti соответственно, после различного времени реакции. На рисунке 5.5(г) видно, что использование фотокатализатора увеличивает константу скорости реакции на два порядка в сравнении с реакцией без фотокатализатора. Значения константы скорости реакции не существенны и составляют 0,023 и 0,030 мин$^{-1}$ для образцов серий SPS750 и SPS750Ti. При этом степень обесцвечивания для модифицированного образца несколько больше (99 % против 95 %).



а – изменение спектров поглощения раствора МС в зависимости от времени реакции при проведении фотокаталитической реакции в присутствии образца серии SPS750; б – изменение спектров поглощения раствора МС в зависимости от времени реакции при проведении фотокаталитической реакции в присутствии образца серии SPS750+Ti; в – зависимость степени обесцвечивания раствора МС от времени реакции для образцов двух серий; г – кинетическая кривая для образцов двух серий в координатах модели первого порядка

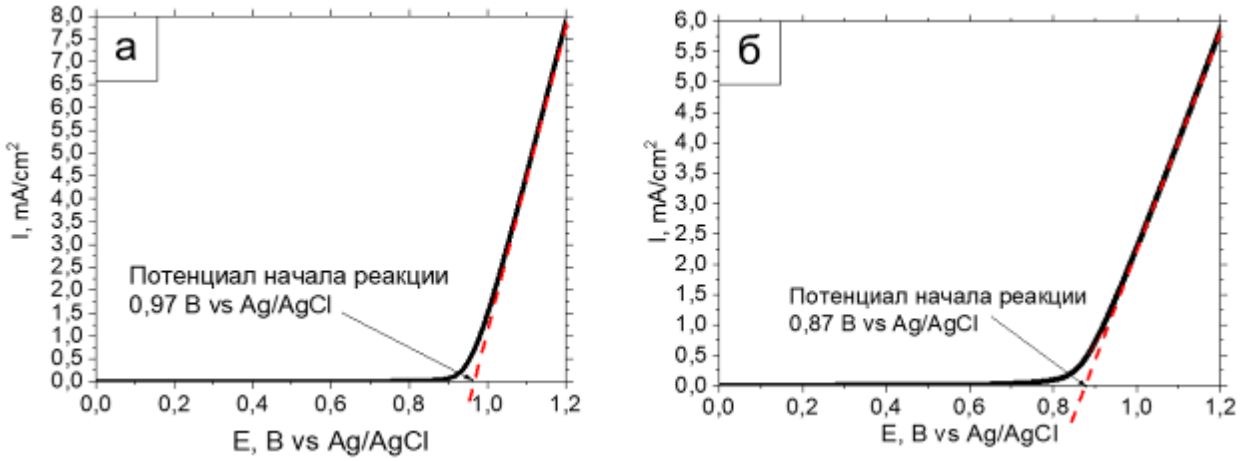
Рисунок 5.5 – Результаты исследования фотокаталитических свойств образцов порошкового материала на основе α-Fe_2O_3

5.2.2 Фотоэлектрохимические и фоткаталитические свойства пленочных образцов

5.2.2.1 Пленки α-Fe_2O_3

На рисунке 5.6 приведены вольтамперограммы пленочных образцов серии 20 и ПЭГ 5 соответственно. Из представленных результатов видно, что потенциал начала анодной реакции для пленок серии с ПЭГ (ПЭГ(5)) составляет 0,87 В, а пленок серии 20 – 0,97 В. Определенные

потенциалы начала анодной реакции на исследуемых пленках в темноте ниже, чем типичные для пленок α-Fe_2O_3 1,0 – 1 – 1,2 В vs Ag/AgCl [203, 204].

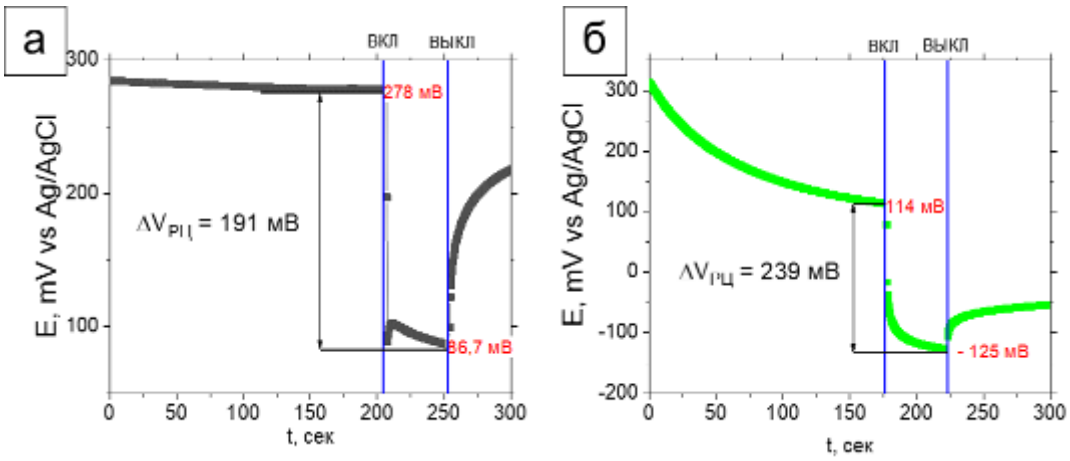


а – серия 20; б – серия ПЭГ(5)

Рисунок 5.6 –Вольтамперограммы для пленочных образцов серий при скорости развертки 20 мВ/сек в темноте

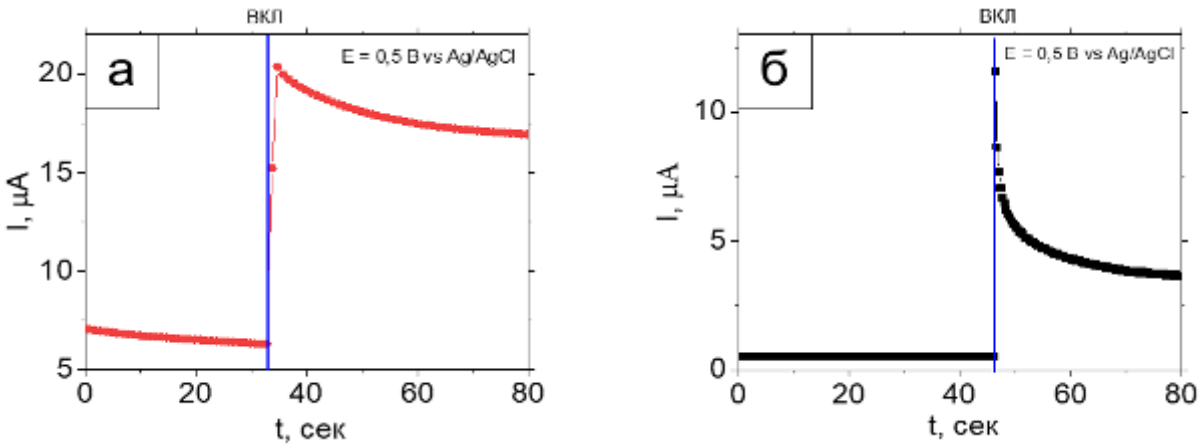
На рисунке 5.7 приведено изменение потенциала разомкнутой цепи при освещении пленочных образцов, обусловленное фотогенерацией электронов и дырок и их движением в объём материала и к поверхности соответственно под действием поля обедненного слоя. Возрастание значения изменения потенциала разомкнутой цепи ($\Delta V_{рц}$) увеличивает эффективность фотоэлектрохимического элемента. Для пленок серий 20 и ПЭГ 5 эти значения равнялись 191 и 239 мВ соответственно при типичных значениях порядка 120 – 150 мВ [205, 206]. Большее значение $\Delta V_{рц}$ для пленок серии ПЭГ 5 объясняется повышенным коэффициентом поглощения в диапазоне длин волн источника солнечного света (от 380 до 740 нм).

При потенциостатических фотоэлектрохимических исследованиях в пассивной области (0,5 В vs Ag/AgCl), результаты которых приведены на рисунке 5.8, пленочные образцы демонстрируют классическое поведение для фотоанода. При освещении пленок наблюдается резкое увеличение плотности тока, обусловленное образованием фотогенерированных электронно-дырочных пар и взаимодействием дырок с электролитом, а затем его плавное снижение, вызванное низкой скоростью анодной реакции, и стабилизация. При выключении источника света значения тока резко возвращались к исходным.



а – серия 20; б – серия ПЭГ(5)

Рисунок 5.7 – Изменение потенциала разомкнутой цепи при освещении пленочных образцов (момент включения и выключения источника света обозначен метками ВКЛ и ВЫКЛ)



а – серия 20; б – серия ПЭГ(5)

Рисунок 5.8 – Потенциостатические кривые, снятые в темноте и при освещении пленок при 0,5 В vs Ag/AgCl (отметка ВКЛ обозначает момент включения источника солнечного света)

Снятые при постоянном потенциале 1 В vs Ag/AgCl и длительном освещении потенциостатические кривые, представленные на рисунке 5.9, демонстрируют нетипичное фотоэлектрохимическое поведение образцов. На пленках серий 20 и ПЭГ5 в момент освещения плотность тока резко увеличивается на 100 и 60 мкА/см^2 соответственно, что можно объяснить непосредственно фотоэффектом. Здесь решающую роль играет перенос заряда с лиганда (O^{-2}) на металл. Дальнейшее увеличение плотности тока после освещения фотоанода не может быть связано с данным переносом заряда, поскольку время жизни фотогенерированных дырок и электронов составляют порядка 10^{-6} – 10^{-7} секунд. Это явление может быть объяснено генерацией

дырок второго типа, обусловленного переносами заряда $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ и $^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$. Генерация данных дырок может приводить к реакции образования Fe(IV) на поверхности фотоанода (5.1) [207]:

$$Fe(III) - OH + h^+ \rightarrow Fe(IV) = O + H^+ \quad (5.1)$$

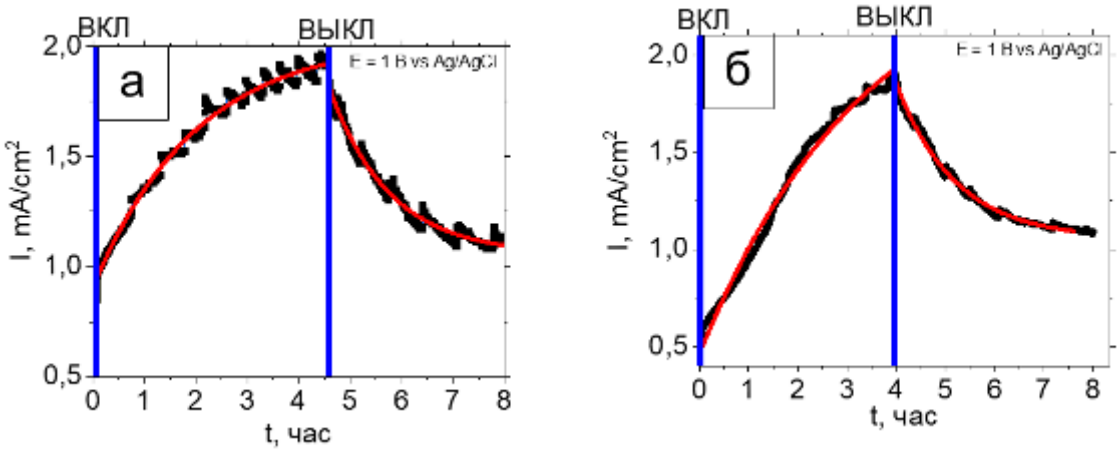


Рисунок 5.9 – Потенциостатические кривые, снятые в темноте и при освещении пленок серии 20 (а) и ПЭГ 5 (б) при потенциале 1,0 В vs Ag/AgCl

О возможности образования Fe(IV) и Fe(V) на поверхности гематита также сообщалось в [208–210]. Эффект длительного роста плотности тока был обнаружен в фотоаноде Fe_2TiO_5/Fe_2O_3 [211]. Вместе с тем отмечается, что Fe(IV) является «ловушкой» для фотогенерированных электронов в недопированных фотоанодах α-Fe_2O_3. Как уже отмечалось, полые микросферы имеют большую концентрацию кислородных вакансий на внутренней поверхности частицы (границе закрытая пора/стенка микросферы). Эта особенность обуславливает снижение уровня дна зоны проводимости, что приводит к повышению эффективности разделения заряда. Таким образом, фотогенерированные электроны диффундируют к задней стенке частицы и не попадают в «ловушку», что повышает вероятность протекания реакции (5.1).

Части кривой, полученные при освещении и после отключения источника света, могут быть описаны уравнением (5.2):

$$i = a \cdot \exp(-t/b) + i_0, \quad (5.2)$$

где a, b, i_0 – подбираемые коэффициенты

i – плотность фототока, мА/см^2

t – время, сек

Параметры приведены в таблицах 5.1 и 5.2.

Основываясь на предположении, что увеличение плотности тока после 1 минуты освещения связано исключительно с образованием Fe(IV), ускоряющем анодную реакцию, а увеличение плотности тока линейно связано с концентрацией Fe(IV) на поверхности, с допущением о том, что данная реакция первого порядка, то есть кинетическая кривая инвариантна, можно предположить, что уравнение (2) описывает кинетику реакции Fe(III) ↔ Fe(IV). Тогда значения параметров имеют следующий физический смысл: $(i - i_0)$ – эквивалент начальной концентрации Fe(IV); a – эквивалент конечной концентрации Fe(IV); 1/b – эквивалент константы скорости химической реакции. Тогда эквивалент константы скорости химической реакции Fe(III) → Fe(IV) равен $8 \cdot 10^{-5} – 1 \cdot 10^{-4}$, а обратной – $2 \cdot 10^{-4}$. Эта разница может быть связана с бóльшей энергией активации реакции Fe(IV) → Fe(III), по сравнению с реакцией Fe(III) → Fe(IV).

Таблица 5.1. Параметры функции приближения для части кривой, снятой при освещении

Серия	i_0	a	b	Сумма квадратов отклонений
20	2,04	– 1,13	7230	$6 \cdot 10^{-3}$
ПЭГ (5)	2,58	– 2,12	12055	$8 \cdot 10^{-3}$

Таблица 5.2. Параметры функции приближения для части кривой, снятой после выключения источника солнечного света

Серия	i_0	a	b	Сумма квадратов отклонений
20	1,06	38,38	4214	$6 \cdot 10^{-3}$
ПЭГ (5)	1,05	2,17	4359	$1 \cdot 10^{-3}$

Очевидно, в процессе переноса заряда важна плотность контакта частиц между собой, определяемая наличием «шеек», и с подложкой (стоком электронов). На рисунке 5.10 приведена потенциостатическая кривая при циклическом включении–выключении освещения для пленки, полученной из суспензии без связующего (раствора нитрата железа (III)). Видно, что ток при включении/выключении источника света изменяется резко без плавного увеличения.

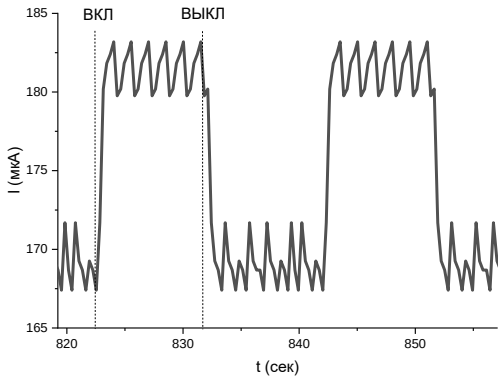
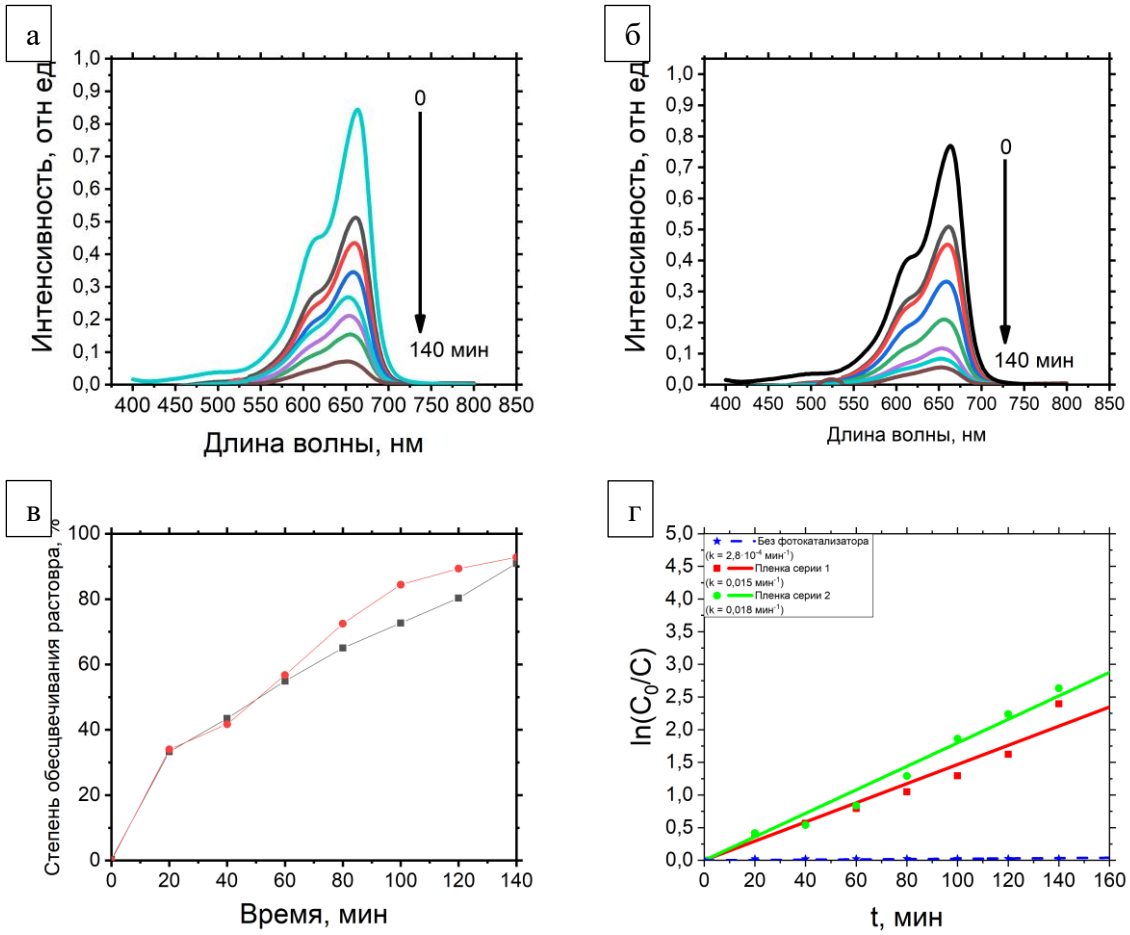


Рисунок 5.10 – Потенциостатическая кривая при циклическом включении-выключении источника света, снятая при 1 В отн. Ag/AgCl, для пленки, сформированной распределением по поверхности суспензии полые микросферы α-Fe_2O_3 / этиловый спирт

Фотокаталитическая активность пленок оценивалась так же, как и для массивных образцов. Результаты представлены на рисунке 5.11. Фотокатализаторы демонстрируют близкие значения степени обесцвечивания раствора (порядка 90 % после 140 минут реакции), что показано на рисунке 5.11(в). Константы скорости реакции, определенные из графика 5.10 (г), также слабо различаются и составили 0,015 и 0,018 мин$^{-1}$ для пленок серий 20 и ПЭГ(5).



а – изменение спектров поглощения раствора МС в зависимости от времени реакции при проведении фотокаталитической реакции в присутствии образца серии 20; б – изменение спектров поглощения раствора МС в зависимости от времени реакции при проведении фотокаталитической реакции в присутствии образца серии ПЭГ(5); в – зависимость степени обесцвечивания раствора МС от времени реакции для образцов двух серий; г – кинетическая кривая для образцов двух серий в координатах модели первого порядка

Рисунок 5.11 – Результаты исследования фотокаталитических свойств пленочных образцов на основе α-Fe_2O_3

5.2.2.2 Пленки α-Fe_2O_3, модифицированные Ti

Пленки на основе α-Fe_2O_3, модифицированные Ti двумя различными способами, демонстрируют схожее электрохимическое поведение. Из вольтамперограмм, которые приведены на рисунке 5.12, видно, что потенциал начала анодной реакции составляет 0,7 В относительно Ag/AgCl электрода. Это значение меньше, чем для немодифицированной пленки, потенциодинамическая кривая для которой приведена на рисунке 5.2(б), на 170 мВ. Снижение

потенциала начала реакции говорит о положительном влиянии модифицирования титаном на электрокаталитические свойства пленок на основе α-Fe_2O_3 с пространственно разделенным наночастицами и полыми микросферами. Это влияние связано с формированием в процессе модифицирования в приповерхностных слоях сложных оксидов, содержащих титан. Введение титана повышает концентрацию носителей заряда и увеличивает их путь диффузии. Плотность тока при потенциале 1 В относительно Ag/AgCl для модифицированных образцов выше, чем для не модифицированных (5 против 2,5 мА/см^2).

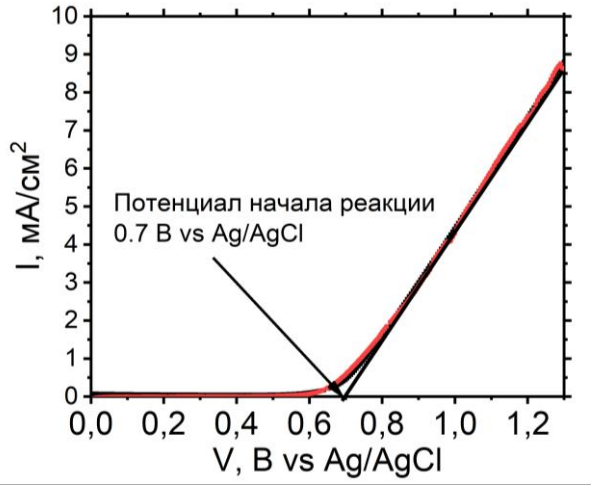


Рисунок 5.12 – Вольтамперограммы для модифицированных пленочных образцов серии ПЭГ (5) при скорости развертки 20 мВ/сек в темноте

Фотокаталитические свойства материала чувствительны к способу введения титана в оксид железа. Из рисунка 5.13 видно, что изменение потенциала разомкнутой цепи для серии образцов после модифицирования импульсным ионным потоком составляет 235 мВ, а для образцов, модифицированных путем нанесения титанового слоя с последующей обработкой электронным пучком, это значение составило 16 мВ. Такое снижение $\Delta V_{рц}$ связано с различиями в фазообразовании. На поверхности образца, модифицированного с использованием электронного пучка, как показано в пункте 4.5, образуется фаза на основе TiO_2. Потенциал дна валентной зоны для TiO_2 ниже, чем у α-Fe_2O_3, таким образом диффузия фотогенерированных дырок в данном случае будет затруднена. При использовании модифицирования импульсным потоком ионов в приповерхностных слоях формируются сложные оксиды на основе α-Fe_2O_3, в которых потенциал потолка валентной зоны близок к α-Fe_2O_3.

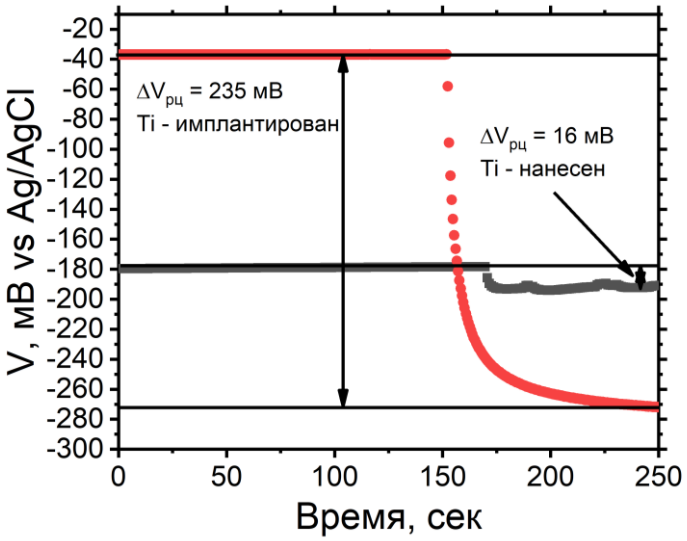


Рисунок 5.13 – Изменение потенциала разомкнутой цепи ($\Delta V_{рц}$) при освещении модифицированных пленочных образцов

На рисунке 5.14 приведены хроноамперометрические кривые для образцов двух серий при постоянном потенциале. Заметно, что образцы, модифицированные с использованием электронного пучка, демонстрируют типичное фотоэлектрохимическое поведение – при освещении солнечным светом плотность тока резко увеличивается с 3,82 мА до 3,99 мА, а образцы, модифицированные импульсной ионно-плазменной обработкой, сохраняют нетипичное поведение, обнаруженное на немодифицированных образцах. При этом эквивалент константы скорости реакции Fe(III) → Fe(IV) (реализуется при длительном освещении) после имплантирования возрастает с $1 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-4}$, при этом эквивалент константы скорости обратной реакции не изменяется.

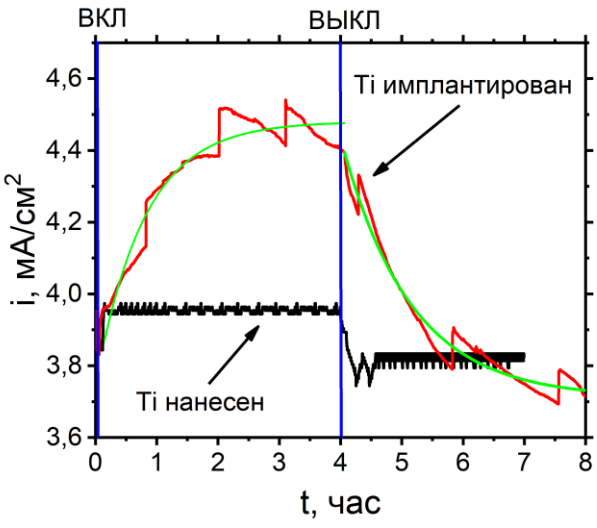
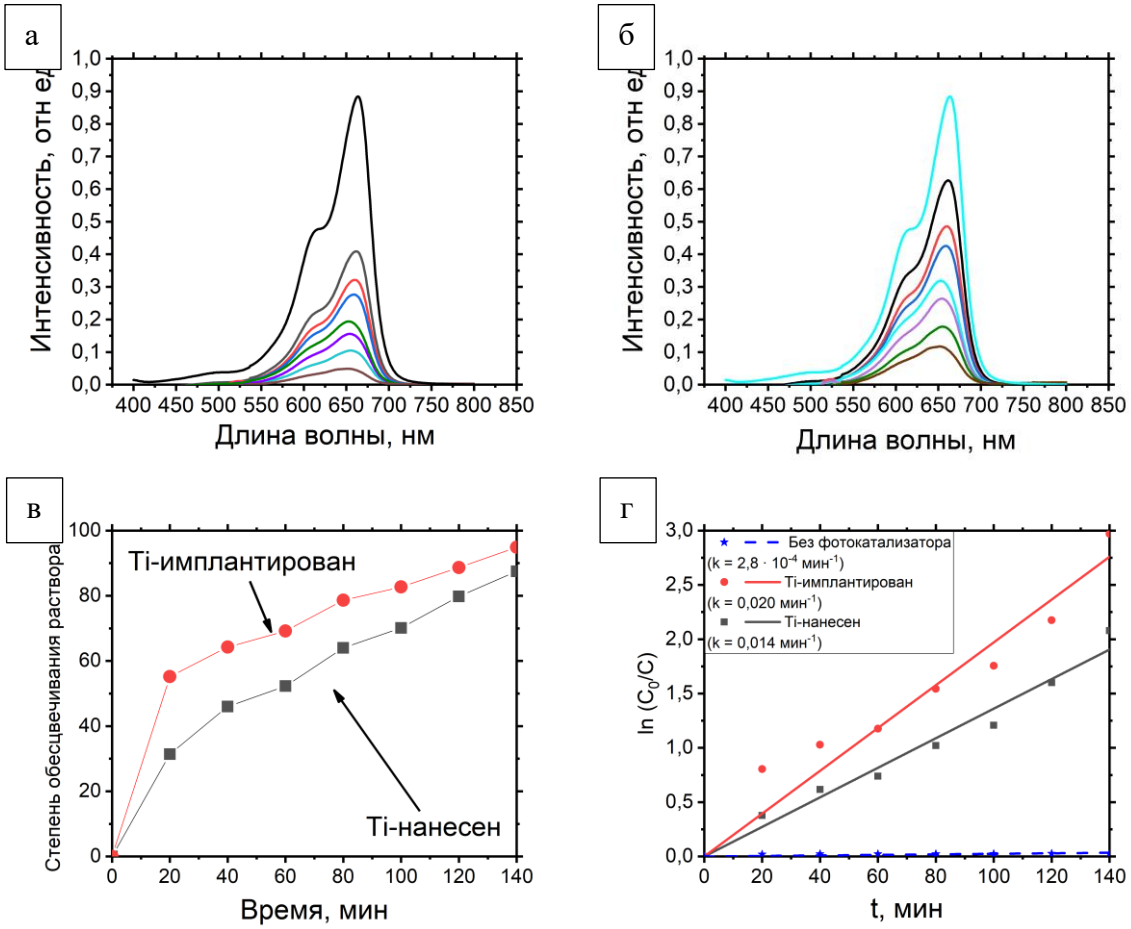


Рисунок 5.14 – Потенциостатические кривые, снятые в темноте и при освещении модифицированных Ti α-Fe_2O_3 пленок при потенциале 1,0 В vs Ag/AgCl

Результаты исследований фотокаталитической активности пленок на основе α-Fe_2O_3, которые приведены на рисунке 5.15, показывают, что их модифицирование используемыми методами слабо изменяет значение константы скорости реакции разложения МС под действием видимого света.



а – изменение спектров поглощения раствора МС в зависимости от времени реакции при проведении фотокаталитической реакции в присутствии пленочного образца на основе α-Fe_2O_3, модифицированного импульсным потоком Ti; б – изменение спектров поглощения раствора МС в зависимости от времени реакции при проведении фотокаталитической реакции в присутствии образца на основе α-Fe_2O_3, модифицированного путем нанесения слоя Ti с последующей обработкой электронным потоком; в – зависимость степени обесцвечивания раствора МС от времени реакции для образцов двух серий; г – кинетическая кривая для образцов двух серий в координатах модели первого порядка

Рисунок 5.15 – Результаты исследования фотокаталитических свойств образцов

Заключение

1. Установлены режим и способ спекания двухслойно распределенных нанопорошков и полых микросфер α-Fe_2O_3, обеспечивающие формирование материалов с разноуровневой пористостью. Показано, что в силу разной активности при спекании исходных материалов метод искрового плазменного спекания даёт возможность получить порошковый материал, общая и открытая пористость которого имеет значения ~ 35 и 20 % при среднем размере пор в объёме нано- и микропорошков ~25 и 415 нм соответственно.

2. Разработанный материал обладает коэффициентом поглощения в видимом диапазоне длин волн не менее 99 % и увеличивает константу скорости реакции разложения МС до 0,023 $мин^{-1}$. Поверхностное модифицирование объёмного материала титаном значительно увеличивает плотность фототока при потенциале 1 В (отн. Ag/AgCl 3.5М KCl) с 0,022 мА/г до 0,272 мА/г, что обусловлено повышением концентрации носителей заряда и формированием структуры α-Fe_2O_3/Fe_2TiO_4/TiO_2, увеличивающей эффективность разделения носителей заряда.

3. Выявлено влияние состава исходной суспензии полые микросферы α-Fe_2O_3 / водный раствор нитрата железа (III) / полиэтиленгликоль (ПЭГ) и режимов последующей термической обработки на структуру получаемых шликерно-обжиговым способом пленочных материалов на основе α-Fe_2O_3 с двухуровневой нано- и субмикропористостью, определяемое вязкостью дисперсионной среды и смачиваемостью ею гематита и поверхности подложки.

4. Разработанный пленочный материал с двухуровневой нано- и субмикропористостью на основе α-Fe_2O_3 характеризуется показателем поглощения $3 \cdot 10^{-5}$ $м^{-1}$ в видимом диапазоне длин волн и фотоактивностью, которая проявляется в увеличении плотности тока и константы скорости реакции разложения МС до 0,018 $мин^{-1}$ при освещении материала. Модифицирование его титаном повышает показатель поглощения до $4 \cdot 10^{-5}$ $м^{-1}$, снижает потенциал начала анодной реакции до 0,7 В (отн. Ag/AgCl (3.5М KCl)) против значения 0,87 В для немодифицированного образца. Максимальные значения функциональных характеристик проявляются при использовании импульсного ионно-плазменного метода обработки.

5. Установлено, что в процессе модифицирования стационарным ионно-плазменным потоком ионов титана с энергией ~ 2 кэВ спечённых материалов на основе гематита с разноуровневой пористостью механизм образования Fe_2TiO_4 связан с преимущественным распылением атомов кислорода и нагревом поверхности до температур 300 – 500 °С.

6. При длительном освещении пленочных образцов при потенциале 1 В (отн. Ag/AgCl 3.5М KCl) наблюдается рост плотности тока с 0,6 до 1,9 $мА/см^2$, который связан с образованием на поверхности плёнок ионов железа с валентностью выше III из-за повышенной концентрации неосновных носителей заряда, обусловленной их генерацией вследствие поглощения света в

диапазоне длин волн от 500 до 800 нм и стоком электронов от границы электролит / стенка полой микросферы к границе стенка полой микросферы / закрытая пора. Модифицирование титаном импульсным ионно-плазменным методом не изменяет фотоэлектрохимическое поведение материала, но увеличивает значение плотности тока при длительном освещении с 3,8 до 4,5 мА/см^2.

7. На базе научно-исследовательской лаборатории кафедры промышленной экологии Белорусского Государственного Технологического Университета проведены исследования фотокаталитической активности материалов при очистке модельных сточных вод. Показано снижение концентрации органических загрязнений с 10 до 0,13 мг/дм^3.

Список использованных источников

1. Hagen J. Industrial catalysis: a practical approach. – New Jersey: Wiley-VCH., 2006. – 525 pp.
2. Jones J. H. The Cativa™ Process for the Manufacture of Acetic Acid Iridium Catalyst Improves Productivity in an Established Industrial Process / Jones J. H. // Platinum Metals Rev. – 2000. – V. 44. – I. 3. – P. 94–105.
3. Макарян И.А. Современные подходы к получению водорода из углеводородного сырья / И.А. Макарян, И.В. Седов, А.В, Никитин и др. // Научный журнал российского газового общества. – 2020. – № 1. – С. 50–68.
4. Keim W. Oligomerization of Ethylene to α-Olefins: Discovery and Development of the Shell Higher Olefin Process (SHOP) / Keim W.// Angew. Chem. Int. Ed. – 2013. – V. 52. – I. 48. – P. 12492–12496.
5. Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику. – Новосибирск: Из-во СО РАН, 2011. – 262 с.
6. Singh Chouhan A.P. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review / A.P. Singh Chouhan, A.K Sarma // Renewable Sustainable Energy Rev. – 2011. – V. 15. – I. 9. – P. 4378–4399.
7. Romolos M. Heterogeneous Catalysis: Materials and Applications / M. Romolos, D. Araujo de Macedo. – Amsterdam: Elsevier, 2022. – 539 pp.
8. Wachs I.E. Number of surface sites and turnover frequencies for oxide catalysts / I.E. Wachs // J. Catal. – 2022. – V. 405. – P. 462–472.
9. Kozuch S. “Turning Over” Definitions in Catalytic Cycles / S. Kozuch, J.M.L. Martin // ACS Catal. – 2012. V. 2. – I.12. – P. 2787–2794.
10. Das A. A critical review on the role of carbon supports of metal catalysts for selective catalytic hydrogenation of chloronitrobenzene / A. Das, S. Mondal, K. M. Hansda et al // Applied Catalysis A: General. – 2023. – V. 649. – P. 118955.
11. Chen X. Highly selective catalysts for the hydrogenation of alkynols: A review / X. Chen, Ch. Shi, Ch. Liang // Chinese Journal of Catalysis. – 2021. – V. 42. – I. 12. – P. 2105-2121.
12. Tu S. C. Piezocatalysis and Piezo-Photocatalysis: Catalysts Classification and Modification Strategy, Reaction Mechanism, and Practical Application. / S. C. Tu, Y. X. Guo, Y. H. Zhang et al // Adv. Funct. Mater. – 2020. – V. 30. – P. 2005158.
13. Amiri O. Purification of wastewater by the piezo-catalyst effect of $PbTiO_3$ nanostructures under ultrasonic vibration / O.Amiri, Kh. Salar, P. Othman et al // Journal of Hazardous Materials. – 2020. – V. 394. – P. 122514.

14. Li Z. Sonochemical fabrication of inorganic nanoparticles for applications in catalysis / Z. Li, T.Zhuang, J. Dong, L. Wang et al // Ultrasonics Sonochemistry. – 2021. – V. 71. – P. 105384.
15. Dongji Y. Analysis of phase change heat transfer with annulus 1 kW class methanol steam reforming reaction under high-pressure operation / Y. Dongji, K. Byoungjae, T. Ngoc et al // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – V. 46. – I. 46. – P. 28775-28788.
16. Song Ch. Optimization of steam methane reforming coupled with pressure swing adsorption hydrogen production process by heat integration / Ch. Song, Q.Liu, N. Ji et al // Applied Energy. –2015. – V. 154. – P. 392-401.
17. Mansoor R. Recent Developments in Natural Gas Flaring Reduction and Reformation to Energy-Efficient Fuels: A Review / R. Mansoor, M. Tahir // Energy Fuels. – 2021. – V. 35. – I. 5. – P. 3675–3714.
18. Liang T. Design of functionalized α-Fe_2O_3 (III) films with long-term anti-wetting properties / T. Liang, X. Guo, B. Yuan et al // Ceramics International. – 2020. – V. 36. – I. 5. – P. 6129-6135.
19. Akande O. Plasma steam methane reforming (PSMR) using a microwave torch for commercial-scale distributed hydrogen production / O. Akande, B.J. Lee // International Journal of Hydrogen Energy / 2022. – V. 47. –I. 5. – P. 2874-2884.
20. He Ch. Recent advances in photo-enhanced dry reforming of methane: A review / Ch. He, Sh. Wu, L. Wang et al // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. – 2022. – V. 51. – P. 100468
21. Saleh Al-S. Recent Developments in the Partial Oxidation of Methane to Syngas / Al-S. Saleh The Open Catalysis Journal. – 2013. – V. 6. – P. 17 – 28.
22. Chen W.-H. Current status of biohydrogen production from lignocellulosic biomass, technical challenges and commercial potential through pyrolysis process / W.-H. Chen, W. Farooq, M. Shahbaz et al // Energy. – 2021. – V. 226. – P. 120433
23. Arni S. A. Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel / S. A. Arni // Renewable Energy. – 2018. – V.124. – P. 120433.
24. Chen G. Catalytic pyrolysis of biomass for hydrogen rich fuel gas production / G. Chen, J. Andries, H. Spliethoff // Energy Conversion and Management. – 2003 – V. 44. – № 14. – P. 2289-2296.
25. Salam M.A. A review of hydrogen production via biomass gasification and its prospect in Bangladesh / M. A. Salam, K. Ahmed, N. Akter et al // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – V. 43. – № 32. – P. 14944-14973.
26. Parthasarathy P. Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield – A review / P. Parthasarathy, K. Sh. Narayanan // Renewable Energy. – 2014. – V.66. – P. 570-579.

27. Peltier G. Auxiliary electron transport pathways in chloroplasts of microalgae / G. Peltier, D. Tolleter, E. Billon et al. // Photosynth Res. – 2010. – V. 106. – P. 19–31.
28. Huesemann M.H. Hydrogen Generation Through Indirect Biophotolysis in Batch Cultures of the Nonheterocystous Nitrogen-Fixing Cyanobacterium / M.H. Huesemann, T.S. Hausmann, B.M. Carter et al. / Plectonema boryanum . Appl Biochem Biotechnol. – 2010. – V. 162. – P. 208–220.
29. Dalena F. Bioenergy Systems for the Future / F. Dalena, A. Basile, C. Rossi – Cambridge: Woodhead Publishing, 2017, 628 pp.
30. Brentner L. B. Challenges in Developing Biohydrogen as a Sustainable Energy Source: Implications for a Research Agenda / L. B. Brentner, J. Peccia, Julie B. Zimmerman // Sci. Technol. – 2010. – V. 44. – I. 7. – P. 2243–2254
31. Dutta S. Sustainable Fuel Technologies Handbook / Dutta S., Ch. M. Hussain – Cambridge: Academic Press, 2021, 576 pp.
32. Mohd K. Membrane-Based Electrolysis for Hydrogen Production: A Review / K. Mohd, S. Nordin, A. Tuan et al // Membranes. – 2021. – V. 33. – P. 180.
33. Ni M. Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC) / M. Ni, M. K.H. Leung, D.Y.C. Leung // International Journal of Hydrogen Energy. – 2008. – V. 33. – № 9. – P. 2337-2354.
34. Khan M.S. Air electrodes and related degradation mechanisms in solid oxide electrolysis and reversible solid oxide cells / M.S. Khan, X. Xu, R. Knibbe et al // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2021. – V. 143. – P. 110918.
35. Ahmed M. A review on photoelectrochemical hydrogen production systems: Challenges and future directions / M. Ahmed, I. Dincer // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – V. 44. – № 5. – P 2474-2507.
36. Grimes C.A. Light, Water, Hydrogen / C.A. Grimes, O.K. Varghese, S. Ranjan. – Boston: Springer, 2008, 546 pp.
37. Zhang Sh. Recent advances in dye-sensitized photoelectrochemical cells for water splitting / Sh. Zhang, H. Ye, J. Hua et al / EnergyChem. – 2019. – V. 1. – № 3. – P. 100015.
38. Ayodele F.O. An Overview of Economic Analysis and Environmental Impacts of Natural Gas Conversion Technologies / F.O.Ayodele, S.I.Mustapa, B.V. Ayodele et al // Sustainability. ¬ 2020. – V. 12. – P. 10148.
39. Liguori S. Opportunities and challenges of low-carbon hydrogen via metallic membranes / S. Liguori, K. Kian, N. Buggy et al // Progress in Energy and Combustion Science. – 2020. – V. 80. – P. 100851.

40. Parkinson B. Techno-Economic Analysis of Methane Pyrolysis in Molten Metals: Decarbonizing Natural Gas / B. Parkinson, J.W. Matthews, T.B. McConnaughy et al // Chem. Eng. Technol. – 2017. – V. 40. – P. 1022-1030.
41. Sánchez-Bastardo N. Methane Pyrolysis for Zero-Emission Hydrogen Production: A Potential Bridge Technology from Fossil Fuels to a Renewable and Sustainable Hydrogen Economy / N. Sánchez-Bastardo, R. Schlögl, H. Ruland // Ind. Eng. Chem. Res. – 2021. – V. 60. – № 32. – P. 11855–11881.
42. Machhammer O. Financial and Ecological Evaluation of Hydrogen Production Processes on Large Scale / Machhammer O., Bode A., Hormuth, W. // Chem. Eng. Technol. – 2016. – V. 39. – P. 1185-1193
43. Митрова Т. Водородная экономика - путь к низкоуглеродному развитию / Т. Митрова, Ю. Мельников, Д. Чугунов // Сколково / Водородная экономика - путь к низкоуглеродному развитию [электронный ресурс] // URL: https://www.skolkovo.ru/centres/senec/senec-research-new-policy/ (дата обращения: 22.05.2023).
44. Calise F. Solar Hydrogen Production / F. Calise, M. D. D'Accadia, M. Santarelli et al – Cambridge: Academic Press, 2019. – 560 pp.
45. Li Z. Photoelectrochemical cells for solar hydrogen production: current state of promising photoelectrodes, methods to improve their properties, and outlook / Z. Li, W. Luo, Zhang M. et al // Energy Environ. Sci. – 2013. – V. 6. – I. 5. – P. 347-370.
46. Inamuddin Water Pollution and Remediation: Organic Pollutants / Inamuddin, Ahamed M. I., Lichtfouse E. – Cham: Springer Cham, 2021. – 694 pp.
47. P.M. Cirillo Grandmaternal Perinatal Serum DDT in Relation to Granddaughter Early Menarche and Adult Obesity: Three Generations in the Child Health and Development Studies Cohort / Cirillo P.M., La Merrill M.A., Krigbaum N.Y. et al // Cancer Epidemiol Biomarkers Prev. – 2021. – V. 30. – I. 8. – P. 1480–1488.
48. ГОСТ 31859-2012. Вода. Метод определения химического потребления кислорода. – Переизд. 2019.– М.: Стандартинформ, 2019
49. Elshorbagy W. Water Treatment / W. Elshorbagy, R. Chowdhury – London: IntechOpen, 2013. – 394 pp.
50. Shah M. P. Microbial Wastewater Treatment / M.P. Shah, S. Rodriguez-Couto – Amsterdam: Elsevier, 2019. – 290 pp.
51. Ali N.Sh.A. Initialization, enhancement and mechanisms of aerobic granulation in wastewater treatment / N.Sh.A. Ali, Kh. Muda, M. Faiz et al // Separation and Purification Technology. – 2021. – V. 260. – P. 118220.

52. Ahuja S. Comprehensive Water Quality and Purification / Ahuja S. – Amsterdam: Elsevier, 2014 – 1374 pp.
53. Elmoutez S. Design and operational aspects of anaerobic membrane bioreactor for efficient wastewater treatment and biogas production / S. Elmoutez, A. Abushaban, M. Ch. Necibi et al // Environmental Challenges. – 2023. – V. 10. – P. 100671.
54. Mishra S. Anaerobic–aerobic treatment of wastewater and leachate: A review of process integration, system design, performance and associated energy revenue / S. Mishra, V. Singh, B. Ormeci et al // Journal of Environmental Management. – 2023. – V. 327. – P. 116898
55. Himadri R. Gh. Advanced Oxidation Processes for the Treatment of Biorecalcitrant Organics in Wastewater / R. Gh. Himadri // Critical Reviews in Environmental Science and Technology. – 2014. – V. 44. – I. 11. – P. 1167-1219.
56. Gadow S.I. A combined bio-system to improve effluent water quality from sewage wastewater plants for agricultural reuse / S.I. Gadow, M.A. El-Shawadfy, F. A. Abd El-Zaher // Biomass Conv. Bioref. – 2023. DOI (https://doi.org/10.1007/s13399-023-03816-7)
57. Федосов М.В. Сущность метода сверхкритического водного окисления хлорорганических пестицидов / М. В. Федосов, А. Я. Пономарев // Модели, системы, сети в экономике, технике, природе и обществе. – 2014. – № 4 (12). – С. 242–247.
58. Jiang J. The mechanism of methyl hydrazine degradation by supercritical water oxidation using ReaxFF simulation / J. Jiang, Y. Zhao, F.-Q. Zhao et al // Journal of Hazardous Materials. – 2022. – V. 440. – P. 129832
59. Al-Atta A. A techno-economic assessment of the potential for combining supercritical water oxidation with ‘in-situ’ hydrothermal synthesis of nanocatalysts using a counter current mixing reactor / A. Al-Atta, Th. Huddle, Y. G. Rodríguez et al // Chemical Engineering Journal. – 2018. – V. 344. – P. 431-440.
60. Abdpour S. Recent advances in heterogeneous catalysis for supercritical water oxidation/gasification processes: Insight into catalyst development / S. Abdpour, R. M. Santos // Process Safety and Environmental Protection. – 2021. – V. 149. – P. 169-184.
61. Li B. Activity of Ni/CeO_2 catalyst for gasification of phenol in supercritical water / B. Li, B. Zhang, Q. Guan et al // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – V. 43. – № 41. – P. 19010-19018.
62. Kang K. Application of Ni-Co/Mg-Al Catalyst System for Hydrogen Production via Supercritical Water Gasification of Lignocellulosic Biomass / K.Kang, M. Shakouri, R. Azargohar et al. // Catal Lett. – V. 146. – P. 2596–2605.
63. Su H. Evaluation of catalytic subcritical water gasification of food waste for hydrogen production: Effect of process conditions and different types of catalyst loading / H. Su, D.

Hantoko, M. Yan et al // International Journal of Hydrogen Energy. – V. 44. – № 39. – P. 21451-21463.

64. Pinkard B.R. Supercritical water gasification: practical design strategies and operational challenges for lab-scale, continuous flow reactors / B.R. Pinkard, D. J. Gorman, K. Tiwari et al // Heliyon. – V. 5. – № 2. – P. e01269.

65. Цхе А.А. Предозонирование – как средство интенсификации процессов биологической очистки сточных вод / А.А. Цхе, В.А. Хан, В.Ф. Мышкин и др. // Научный журнал КубГАУ. – 2013. – №87(03). – С. 1–26.

66. Clarizia L. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review / L. Clarizia, D. Russo, I. Di Somma et al // Applied Catalysis B: Environmental. – 2017. – V. 209. – P. 358-371.

67. Ren G. Recent Advances of Photocatalytic Application in Water Treatment: A Review / G. Ren, H. Han, Y. Wang et al // Nanomaterials. – 2021. – V. 11. – P. 1804.

68. Giuffrida F Photocatalytic Efficiency of TiO_2/Fe_2O_3 and TiO_2/WO_3 Nanocomposites / F. Giuffrida, L. Calcagno, G. E. Pezzotti et al // Crystals. – 2023. – V. 13(3). – P. 372.

69. Khanam S. Enhanced Photocatalytic Oxidation of RhB and MB Using Plasmonic Performance of Ag Deposited on Bi_2WO_6 / S. Khanam, S.K. Rout // *Chemistry. – 2022. – V. 4. – P.* 272-296.

70. Shelar S.G. Effect of doping parameters on photocatalytic degradation of methylene blue using Ag doped ZnO nanocatalyst / S.G. Shelar, V.K. Mahajan, S.P. Patil et al // SN Appl. Sci. – 2020. – V. 2. P. 820.

71. Mousset E. Cost comparison of advanced oxidation processes for wastewater treatment using accumulated oxygen-equivalent criteria / E. Mousset, W.H. Loh, W.Sh. Lim et al // Water Research. – 2020. – V. 200. – P. 117234.

72. Nidheesh P. V. Environmental Applications of Boron-Doped Diamond Electrodes: 1. Applications in Water and Wastewater Treatment / Nidheesh P. V., Divyapriya G., Oturan N. et al // ChemElectroChem. – V. 6. – № 8. – P. 2124-2142.

73. Liu H. Hematite-based photoanodes for photoelectrochemical water splitting: Performance, understanding, and possibilities / H. Liu, X. Fan, Yan Li et al // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2023. – V. 11. – № 1. – P. 109224.

74. Li Y. Z-scheme $BiVO_4$/g-C_3N_4 heterojunction: an efficient, stable and heterogeneous catalyst with highly enhanced photocatalytic activity towards Malachite Green assisted by H_2O_2 under visible light / Y. Li, X. Wang, X. Wang et al // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2021. – V. 618. – P. 126445.

75. Wood P.M. The potential diagram for oxygen at pH 7 / P.M. Wood // Biochem. J. – 1988. – V. 253(1). – P. 287–289.

76. Yang X. Visible-near-infrared-responsive g-C3N4Hx+ reduced decatungstate with excellent performance for photocatalytic removal of petroleum hydrocarbon / X. Yang, J. Yu, Y. Zhang et al // Journal of Hazardous Materials. – 2020. – V. 381. – P. 120994.
77. Dharma H.N.C. A Review of Titanium Dioxide (TiO_2)-Based Photocatalyst for Oilfield-Produced Water Treatment / H.N.C. Dharma, J. Jaafar, N. Widiastuti et al // Membranes. – 2022. – V. 12. – P. 345.
78. Tahir M.B. Nanostructured-based WO_3 photocatalysts: recent development, activity enhancement, perspectives and applications for wastewater treatment / M.B. Tahir, G. Nabi, M. Rafique et al. // Int. J. Environ. Sci. Technol. – 2017. – V. 14. – P. 2519–2542
79. Schneider J. Photocatalysis: Fundamentals and Perspectives / J. Schneider, D. Bahnemann, J. Ye et al – London: Royal Society of Chemistry, 2016. – 452 pp.
80. Walter M.G. Solar Water Splitting Cells / M.G. Walter, E.L. Warren, J.R. McKone et al // Chem. Rev. – 2010. – V. 110. – I. 11. – P. 6446–6473.
81. Hankin A. Flat band potential determination: avoiding the pitfalls / A. Hankin, F.E. Bedoya-Lora, J.C. Alexander et al // J. Mater. Chem. A. – 2019. – V. 7. – I. 45. – P. 26162-26176.
82. Mansour M.A. Oxidoreductase / M.A. Mansour, M. Blumenberg et al – London: IntechOpen, 2021. – 180 pp.
83. Knöppel J. Photocorrosion of WO_3 Photoanodes in Different Electrolytes / J. Knöppel, A. Kormányos, B. Mayerhöfer et al // ACS Phys. Chem Au. – 2021. – V. 1. – I. 1. – P. 6–13.
84. Morawski A. Photocorrosion Mechanism of TiO_2-Coated Photoanode / A. Morawski, A. Didden, Ph. Hillebrand et al // International Journal of Photoenergy. – 2015. – V. 2015. – P. 457980.
85. Coronado J.M. Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications / J.M. Coronado, F. Fresno, M.D. Hernández-Alonso et al – London: Springer London, 2013. – 348 pp.
86. Navidpour A.H Investigation of Advanced Oxidation Process in the Presence of TiO_2 Semiconductor as Photocatalyst: Property, Principle, Kinetic Analysis, and Photocatalytic Activity / A.H. Navidpour, S. Abbasi, D. Li et al // Catalysts. – 2023. – V. 13. – P. 232.
87. Ye S. Water Oxidation Catalysts for Artificial Photosynthesis / S. Ye, C. Ding, M. Liu et al // Adv. Mater. – 2019. – V. 31 – P. 1902069.
88. Hong S.P. Comprehensive Study on the Morphology Control of TiO2 Nanorods on Foreign Substrates by the Hydrothermal Method / S.P. Hong, J. Park, S.S.M. Bhat et al // Crystal Growth & Design. – 2018. – V. 18. – I. 11. – P. 6504–6512.
89. Ahmad M.S. Advancements in the development of TiO2 photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (DSSC) applications. A review / M.S. Ahmad, A.K. Pandey N.A. Rahim // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2017. – V. 77. – P. 89-108.

90. Nur A.S.M. A review on the development of elemental and codoped TiO2 photocatalysts for enhanced dye degradation under UV–vis irradiation / A.S.M. Nur, M. Sultana, A. Mondal et al // Journal of Water Process Engineering. – 2022. – V. 47. – P. 102728.
91. Nam S.H. Growth behavior of titanium dioxide thin films at different precursor temperatures / S.H. Nam, S.J. Cho, J.H. Boo // Nanoscale Res Lett. – 2012. – V. 7(1) P. 89.
92. Kobayashi T. Acceleration of wettability switching on TiO2 thin films under ultraviolet irradiation and direct current bias voltage / T. Kobayashi, S, Konishi // Surface and Coatings Technology. – 2019. – V. 363. – P. 80–86.
93. Crossland E. Mesoporous TiO_2 single crystals delivering enhanced mobility and optoelectronic device performance / E. Crossland, N. Noel, V. Sivaram et al. // Nature – 2013. – V. 495. P. 215–219.
94. Ghanem M.A. Mesoporous titanium dioxide photoanodes decorated with gold nanoparticles for boosting the photoelectrochemical alkali water oxidation / M.A. Ghanem, P. Arunachalam, M.S. Amer et al // Materials Chemistry and Physics. – 2018. – V. 213. – P. 56–66.
95. Chen X. Black titanium dioxide (TiO_2) nanomaterials / X. Chen, L. Liu, F. Huang // Chem. Soc. Rev. – 2015. – V. 44. – I. 7. – P. 1861–1885.
96. Habibi-Hagh F. Remarkable improvement of photoelectrochemical water splitting in pristine and black anodic TiO_2 nanotubes by enhancing microstructural ordering and uniformity / F. Habibi-Hagh, L.J. Foruzin, F. Nasirpouri // International Journal of Hydrogen Energy. – 2023. – V. 48. – I. 30. – P. 11225–11236.
97. Adeleye A.T. Photocatalytic remediation of methylene blue using hydrothermally synthesized H-Titania and Na-Titania nanotubes / A.T. Adeleye, K.I. John, J.O. Ighalo et al // Heliyon. – 2022. – V. 8. – I. 12. – P. e12610.
98. Batool S.A. A Review on the Fabrication and Characterization of Titania Nanotubes Obtained via Electrochemical Anodization / S.A. Batool, M.M. Salman, M.A. Javed et al // Surfaces. – 2022. – V. 5. – V. 456–480.
99. Zelny M. TiO_2 Nanotubes on Transparent Substrates: Control of Film Microstructure and Photoelectrochemical Water Splitting Performance / M. Zelny, S. Kment, R. Ctvrtlik et al // Catalysts. – 2018. – V. 8. – P. 25.
100. Gupta T. Hydrothermal synthesis of TiO2 nanorods: formation chemistry, growth mechanism, and tailoring of surface properties for photocatalytic activities / T. Gupta, Samriti, J. Cho et al // Materials Today Chemistry. – 2021. – V. 20. – P. 100428.
101. Cho I.S. Branched TiO_2 Nanorods for Photoelectrochemical Hydrogen Production / I.S. Cho, Z. Chen, A.J. Forman et al / Nano Lett. – 2011. – V. 11. – I. 11. – P. 4978–4984.

102. Li W. Carbon Black-Doped Anatase TiO_2 Nanorods for Solar Light-Induced Photocatalytic Degradation of Methylene Blue / W. Li, R. Liang, N.Y. Zhou et al // ACS Omega. – 2020. – V. 5. I. – 17. – P. 10042–10051.
103. Alosfur F.K.M. High photocatalytic activity of TiO_2 nanorods prepared by simple method / F.K.M. Alosfur, A.A. Ouda, N.J. Ridha et al // Materials Research Express. – 2019. – V. 6. – № 6. – P. 065028.
104. Spigariol N. Titania nanorods array homojunction with sub-stoichiometric TiO2 for enhanced methylene blue photodegradation / N. Spigariol, L. Liccardo, E Lushaj et al // Catalysis Today. – 2023. – V. 419. – P. 114134.
105. Rui Y. Template-free synthesis of hierarchical TiO2 hollow microspheres as scattering layer for dye-sensitized solar cells / Y. Rui, L. Wang, J. Zhao et al // Applied Surface Science. – V. 369. – P. 170–177.
106. Tang Y. Three-dimensional assembly structure of anatase TiO2 hollow microspheres with enhanced photocatalytic performance / Y. Tang, Sh. Zhan, L. Wang et al // Results in Physics. – 2017. – V. 7. – P. 1590–1594.
107. Dwivedi Ch. Anatase TiO_2 Hollow Microspheres Fabricated by Continuous Spray Pyrolysis as a Scattering Layer in Dye-Sensitised Solar Cells / Ch. Dwivedi, V. Dutta, A.K. Chandiran et al // Energy Procedia. – 2013. – V. 33. – P. 223–227.
108. Cao W. Colored TiO_2 hollow spheres for efficient water-splitting photocatalysts / W. Cao, B Wei, X. Fu et al // RSC Adv. – 2016. – V. 6. – I. 110. – P. 108969-108973.
109. Zhang J. Preparation of Defective TiO_{2-x} Hollow Microspheres for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue / J. Zhang, Sh. Wang, F. Liu et al // Acta Physico-Chimica Sinica. – 2019. – V. 35. – № 8. – P. 885.
110. Zeshan M. - Remediation of pesticides using TiO_2 based photocatalytic strategies: A review / M. Zeshan, I.A. Bhatti, M. Mohsin et al // Chemosphere. – 2022. – V. 300. – P. 134525.
111. Wang Y. Crystallization time-induced microstructural evolution and photoelectrochemical properties of ternary Ag@AgBr/TiO_2 nanorod arrays / Y. Wang, H. Yang, H. Yun et al // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – V. 904. – P. 163370.
112. Yu H. Low-temperature strategy for vapor phase hydrothermal synthesis of C\N\S-doped TiO_2 nanorod arrays with enhanced photoelectrochemical and photocatalytic activity / H. Yu, M. Zhang, Y. Wang et al // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2021. – V. 98. P. 130-139.
113. Jin B. Hierarchical hollow WO_3 microspheres with tailored surface oxygen vacancies for boosting photocatalytic selective conversion of biomass-derived alcohols / B. Jin, J. Wang, F. Xu et al // Applied Surface Science. – V. 547. – P. 149239.

114. Rao P.M. Flame synthesis of WO_3 nanotubes and nanowires for efficient photoelectrochemical water-splitting / P.M. Rao, I.S. Cho, X. Zheng // Proceedings of the Combustion Institute. – 2013. – V. 34. – I. 2. – P. 2187–2195
115. Desseigne M. Shape dependence of photosensitive properties of WO_3 oxide for photocatalysis under solar light irradiation / M. Desseigne, N. Dirany, V. Chevallier et al // Applied Surface Science. – 2019. – V. 483. – P. 313–323.
116. Zheng G. Tungsten oxide nanostructures and nanocomposites for photoelectrochemical water splitting / G. Zheng, J. Wang, H. Liu et al // Nanoscale. – 2019. –V. 11. – I. 41. – P. 18968–18994.
117. Kwong W.L. Electrodeposited nanostructured WO_3 thin films for photoelectrochemical applications / W.L. Kwong, N. Savvides, C.C. Sorrell // Electrochimica Acta. – 2012. – V. 371. – P. 371–380.
118. Li Y. Enhanced photocatalytic performance of tungsten oxide through tuning exposed facets and introducing oxygen vacancies / Y. Li, Z. Tang, J. Zhang et al // Journal of Alloys and Compounds. – V. 708. – P. 358–366.
119. Wang W. Role of oxygen vacancies in crystalline WO_3 / W. Wang, A. Janotti, C.S. Van de Walle // J. Mater. Chem. C. – 2016. – V. 4. – I. 27. – P. 6641–6648.
120. Zhan F. Oxygen-Deficient Nanofiber WO_{3-x}/WO_3 Homojunction Photoanodes Synthesized via a Novel Metal Self-Reducing Method / F. Zhan, Y. Liu, K. Wang et al // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2019. – V. 11. – I. 43. – P. 39951–39960.
121. Zhang J. WO_3 photoanodes with controllable bulk and surface oxygen vacancies for photoelectrochemical water oxidation / J. Zhang, X. Chang, Ch. Li et al // J. Mater. Chem. A. – 2018. – V. 6. – I. 8. – P. 3350–3354.
122. Boruah P.J. Synthesis and Characterization of Oxygen Vacancy Induced Narrow Bandgap Tungsten Oxide (WO_{3-x}) Nanoparticles by Plasma Discharge in Liquid and Its Photocatalytic Activity / P.J. Boruah, R.R. Khanikar, Bailung, H. // Plasma Chem Plasma Process – 2020. – V. 40. – P. 1019–1036.
123. Siddique F. Effect of surface modification and H_2 reduction of WO_3 nanoparticles in Methylene Blue photodegradation / F. Siddique, S. Gonzalez-Cortes, T. Xiao // Surface Topography: Metrology and Properties. – 2020. – V. 8. – № 4. – P. 045012.
124. Murillo-Sierra J.C. A review on the development of visible light-responsive WO_3-based photocatalysts for environmental applications /J.C. Murillo-Sierra, A. Hernández-Ramírez, L. Hinojosa-Reyes et al // Chemical Engineering Journal Advances. – 2021. – V. 5. – P. – 100070.

125. Li Z. Photoelectrochemical cells for solar hydrogen production: current state of promising photoelectrodes, methods to improve their properties, and outlook / Z. Li, W. Luo, M. Zhang, et al. // Energy Environ. Sci. – 2013. – V. 6. – P. 347–370.
126. Tamirat A.G. Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges / A.G. Tamirat, J. Rick, A.A. Dubale et al // The Royal Society of Chemistry. – 2016. – V. 1. – I. 4. – P. 243–267.
127. Liang T. Design of functionalized α-Fe_2O_3 (III) films with long-term anti-wetting properties / T. Liang, X. Guo, B. Yuan et al // Ceramics International. – 2020 – V. 46. – I. 5. – P. 6129–6135.
128. Zhong D.K. Photo-assisted electrodeposition of cobalt–phosphate (Co–Pi) catalyst on hematite photoanodes for solar water oxidation / D.K. Zhong, M. Cornuz, K. Sivula et al // Energy Environ. Sci. – 2011. – V. 4. – I. 5. – P. 1759–1764.
129. Qiu M. Hollow polyhedral α-Fe_2O_3 prepared by self-assembly and its photocatalytic activities in degradation of RhB / M. Qiu, R. Wang, X. Qi // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2019. – V. 102. – P. 394–402.
130. Yin H. Controlled Synthesis of Hollow α-Fe_2O_3 Microspheres Assembled With Ionic Liquid for Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity / H. Yin, Y.L. Zhao, Q. Hua et al // Front. Chem. – 2019. – V. 7. – P. 0058.
131. Liu Y. Enhanced catalytic degradation of methylene blue by α-Fe2O3/graphene oxide via heterogeneous photo-Fenton reactions / Y. Liu, W. Jin, Y. Zhao et al // Applied Catalysis B: Environmental. – 2017. – V. 206. – P. 642–652.
132. Lian J. Hematite (α-Fe_2O_3) with Various Morphologies: Ionic Liquid-Assisted Synthesis, Formation Mechanism, and Properties / J. Lian, X. Duan, J. Ma et al // ACS Nano. – 2009. – V. 3. – I. 11. – P. 3749–3761.
133. Li Z. Photoelectrochemical cells for solar hydrogen production: current state of promising photoelectrodes, methods to improve their properties, and outlook / Z. Li, W. Luo, M. Zhang, et al. // Energy Environ. Sci. – 2013. – V. 6. – P. 347–370.
134. Martin P.M. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings / Martin P.M. – New-York: William Andrew, 2010. – 912 pp.
135. Nandy S. Photoconductivity induced by nanoparticle segregated grain-boundary in spark plasma sintered $BiFeO_3$ / S. Nandy, P.S.V. Mocherla, C. Sudakar // ournal of Applied Physics. – 2017. – V. 121(20). – P. 203102.
136. Sun L. Novel in-situ synthesis of metal nanoparticles-supported bulk photocatalyst and its application in 4-nitrophenol reduction / L. Sun, Y. Diao, Y. Shan et al // Applied Surface Science. – 2022. – V. 598. – P. 153791.

137. Yoshida H. Fabrication of Ti/TiO_2 and Cu/TiO_2 Composite Photocatalyst by Spark Plasma Sintering and its Characteristics // Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. – 2010. – V. 57. – P. 69–75.
138. Rauscher T. Spark-plasma-sintered porous electrodes for efficient oxygen evolution in alkaline water electrolysis / T. Rauscher, C.I. Bernäcker, S. Loos et al // Electrochimica Acta. – 2019. – V. 317. – P. 128–138.
139. Zhang C. Photocatalytic activity of spark plasma sintered TiO2–graphene nanoplatelet composite / C. Zhang, U. Chaudhary, D. Lahiri et al // Scripta Materialia. – 2013. – V. 68. – I. 9. – P. 719–722.
140. Dudina D.V. Fabrication of Porous Materials by Spark Plasma Sintering: A Review / D.V. Dudina, B.B. Bokhonov, E.A. Olevsky // Materials. – 2019. – V. 12. – P. 54.
141. Kim Y. Spark Plasma Sintering Treatment for Introduction of Oxygen Vacancy in Pt Dispersed $SrTiO_3$ for Increasing Photocatalytic Water Splitting Activity / Y. Kim, M. Watanabe, A. Takagaki et al // ChemCatChem. – 2023. – V. 11. – I. 24. – P. 6270–6274.
142. Lange M. A. A Generalized Method for High-Speed Fluorination of Metal Oxides by Spark Plasma Sintering Yields Ta_3O_7F and TaO_2F with High Photocatalytic Activity for Oxygen Evolution from Water / M. A. Lange, I. Khan, P. Opitz et al // Adv. Mater. – 2021. – V. 33. – P. 2007434.
143. Lange M. A. Solid State Fluorination on the Minute Scale: Synthesis of $WO_{3-x}F_x$ with Photocatalytic Activity / M. A. Lange, Y. Krysiak, J. Hartmann et al // Adv. Funct. Mater. – 2020. – V. 30. – P. 1909051.
144. Jia L. Sputtering Deposition of Ultra-thin α-Fe2O3 Films for Solar Water Splitting / L. Jia, K. Harbauer, P. Bogdanoff et al // Journal of Materials Science & Technology. – 2015. – V. 31. – I. 6. – P. 655–659.
145. Singh J. Nanostructured TiO_2 thin films prepared by RF magnetron sputtering for photocatalytic applications / J. Singh, S.A. Khan, J. Shah et al // Applied Surface Science. – 2017. – V. 422. – P. 953–961.
146. Efkere H.I. Investigation of the effect of annealing on the structural, morphological and optical properties of RF sputtered WO_3 nanostructure / H.I. Efkere, A.E. Gümrükçü, Y. Özen et al // Physica B: Condensed Matter. – 2021. – V. 622. – P. 413350.
147. Brudnik A. Thin film TiO_2 photoanodes for water photolysis prepared by dc magnetron sputtering / A. Brudnik, A. Gorzkowska-Sobaś, E. Pamuła et al // Journal of Power Sources. – 2007. – V. 173. – I. 2. – P. 774–780.

148. Vidyarthi V. S. Enhanced photoelectrochemical properties of WO_3 thin films fabricated by reactive magnetron sputtering / V.S. Vidyarthi, M. Hofmann, A. Savan et al // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – V. 36. – I. 8. – P. 4724–4731.
149. Sinha R. Electrochemistry of Sputtered Hematite Photoanodes: A Comparison of Metallic DC versus Reactive RF Sputtering / R. Sinha, R. Lavrijsen, M.A. Verheijen et al // ACS Omega. – 2019. – V. 4. – I. 5. – P. 9262–9270.
150. Venkatachalam S. Preparation and Characterization of Nanostructured TiO_2 Thin Films by Hydrothermal and Anodization Methods / S. Venkatachalam, H. Hayashi, T. Ebina et al // Optoelectronics - Advanced Materials and Devices. – 2013. DOI (http://dx.doi.org/10.5772/51254).
151. Hua J. Hydrothermal synthesis and characterization of monodisperse α-Fe_2O_3 nanoparticles / J. Hua, J. Gengsheng // Materials Letters. – 2009. – V. 63. – № 30. – P. 2725-2727
152. Ma J. α-Fe_2O_3: Hydrothermal Synthesis, Magnetic and Electrochemical Properties / J. Ma, J. Lian, X. Duan et al // J. Phys. Chem. C. – 2010. – V. 114. – I. 24. – P. 10671–10676.
153. Almeida T.P. Process Map for the Hydrothermal Synthesis of α-Fe_2O_3 Nanorods / T.P. Almeida, M. Fay, Y. Zhu et al // J. Phys. Chem. C. – 2009. – V. 113. – I. 43. – P. 18689–18698.
154. Ng C.Y. WO_3 nanorods prepared by low-temperature seeded growth hydrothermal reaction / C. Y. Ng, K.A. Razak, Z. Lockman // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – V. 588. – P. 585–591.
155. Kondalkar V.V. Nanobrick-like WO_3 thin films: Hydrothermal synthesis and electrochromic application / V.V. Kondalkar, R.R. Kharade, S.S. Mali et al // Superlattices and Microstructures. – 2014. – V. 73. – P. 290–295.
156. Mangalaraj D. Electrodeposition—A Simple and Effective Method for the Preparation of Metal Oxide Nanostructured Thin Films / D. Mangalaraj, S. Poongodi //SPPHY. – 2017. – V. 189. – P. 49–54.
157. Vasile E. TiO_2/Fe_2O_3 photoanodes for solar water oxidation prepared via electrodeposition of amorphous precursors / E. Vasile, M. Sima, A. Sima et al // Materials Research Bulletin. – 2020. – V. 121. – P. 110623.
158. Sivaprakash V. Synthesis of TiO_2 nanotubes via electrochemical anodization with different water content / V. Sivaprakash, R. Narayanan // Materials Today: Proceedings. – 2021. – V. 37. – P. 142–146.
159. Nam W. Preparation of anodized TiO2 photoanode for photoelectrochemical hydrogen production using natural seawater / W. Nam, S. Oh, H. Joo et al // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2010. – V. 94. – I. 10. – V. 1809–1815.

160. C.W. Lai A Novel Solar Driven Photocatalyst: Well-Aligned Anodic WO_3 Nanotubes / C.W. Lai, S.B.A. Hamid, S Sreekantan // International Journal of Photoenergy. – 2013. – V. 2013. – P. 745301.
161. Scandola L. Effect of thickness and cracking phenomena on the photocatalytic performances of Ti/TiO_2 photoanodes produced by dip coating / L. Scandola, S. Latorrata, R. Matarrese et al // Materials Chemistry and Physics. – 2019. – V. 234. – P. 1–8.
162. Jamalullail N. Enhancement of Energy Conversion Efficiency for Dye Sensitized Solar Cell Using Zinc Oxide Photoanode / N. Jamalullail, I. Smohamad, M. Nnorizan et al // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – V. 374. – № 1. – P. 012048.
163. Hilliard S. Mesoporous thin film WO_3 photoanode for photoelectrochemical water splitting: a sol–gel dip coating approach / S. Hilliard, G. Baldinozzi, D. Friedrich et al // Sustainable Energy Fuels. – 2017. – V. 1. – I. 1. – P. 145–153.
164. Ashina A. Dip coated SnO_2 film as electron transport layer for low temperature processed planar perovskite solar cells / A. Ashina, R.K. Battula, E. Ramasamy et al // Applied Surface Science Advances. – 2021. – V. 4. – P. 100066.
165. Mosalakgotla N.D.M. Optimization of processing parameters for the preparation of dip-coated CuO photocathodes and modification with Au nanoparticles for water-splitting / N.D.M. Mosalakgotla, P.I. Kyesmen, M. Diale // Materials Chemistry and Physics. – 2023. – V. 297. – P. 127378.
166. Tu Y. Slot-die coating fabrication of perovskite solar cells toward commercialization / Y. Tu, J. Ye, G. Yang et al // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – V. 942. – P. 169104.
167. Рыжонков Д.И. Наноматериалы. Учебное пособие / Д.И. Рыжонков, В.В. Лёвина, Э.Л. Дзидзигури – М.: БИНОМ; Лаборатория знаний, 2012. – 365 с.
168. Ardekani S.R. A comprehensive review on ultrasonic spray pyrolysis technique: Mechanism, main parameters and applications in condensed matter / S.R. Ardekani, A.S.R. Aghdam, M. Nazari et al // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2019. – V. 141. – P. 104631.
169. Анненков Ю.М. Физический механизм искрового спекания керамики / Ю.М. Анненков, С.А. Акарачкин, А.С. Ивашутенко // Бутлеровские чтения. – 2012. – Т. 31. – № 9. – С. 130–137.
170. Ziegler J.F. SRIM – The stopping and range of ions in matter / J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2010. – V. 268. – I. 11–12. – P. 1818-1823.
171. Горелик С.С. Рентгенографический и электронооптический анализ / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков – М.: Металлургия, 1970. – 366 с.

172. Овчинников В.В. Мессбауэровские методы анализа атомной и магнитной структуры сплавов. – М.: Физматлит, 2022. – 256 с.
173. ГОСТ 18898-89. Изделия порошковые. Методы определения плотности содержания масла и пористости. – М.: Издательство стандартов, 1991.
174. Van der Woude F. Mössbauer Effect in α-Fe_2O_3 / F. Van der Woude // Phys. Stat. Sol. (b). – 1966 – V. 17. – P. 417–432.
175. Bokstein B.S. Models for the Porosity Growth and Dissolution in Single-Crystal Nickel-Base Superalloys / B.S. Bokstein, V.A. Esin, A.O. Rodin et al // Defect and Diffusion Forum. – 2010. – V. 297–301. – P. 187–192.
176. Демиров А.П. Фотокаталитические свойства пленочных пористых материалов на основе полых микросфер α-Fe_2O_3 / А.П. Демиров, И.В. Блинков, Д.С. Белов и др. // Неорг. мат. – 2023. – Т. 59. – № 3. – С. 1–13.
177. Юдин А.Г. Формирование наноструктурных оксидных и металлических микросфер в процессе спрей-пиролиза аэрозолей растворов солей [Текст]: дис. канд. тенх. наук: 05.16.08. – МИСиС, Москва, 2018. – 128 с.
178. Hofmann F. U-loss associated with laser-heating of hematite and goethite in vacuum during (U–Th)/He dating and prevention using high O_2 partial pressure / F. Hofmann, J. Treffkorn, K.A. Farley // Chemical Geology. – 2020 – V. 532. – P. 119350.
179. Cavaliere P. Spark Plasma Sintering of Materials Advances in Processing and Applications / P. Cavaliere. – Cham: Springer Cham, 2019. – 781 pp.
180. Chaim R. Electric field effects during spark plasma sintering of ceramic nanoparticles. / R. Chaim // J Mater Sci. – 2013. – V. 48. – P. 502–510.
181. Warnes B.M. Electrical conductivity and seebeck voltage of Fe_2O_3, pure and doped, as a function of temperature and oxygen pressure / B.M. Warnes, F.F. Aplan, G. Simkovich // Solid State Ionics. – 1984. – V. 12. – P. 271–276.
182. Supattarasakda K. Control of hematite nanoparticle size and shape by the chemical precipitation method / K. Supattarasakda, K. Petcharoen, T. Permpool et al // Powder Technology. – 2013. – V. 249. – P. 353–359.
183. Seki M. Solid–liquid-type solar cell based on α-Fe2O3 heterostructures for solar energy harvesting / M. Seki, M. Takahashi, T. Ohshima et al // Japanese Journal of Applied Physics. – 2014. – V. 53. – № 5S1. – P. 05FA07.
184. Manière C. Contact resistances in spark plasma sintering: From in-situ and ex-situ determinations to an extended model for the scale up of the process / C. Manière, L. Durand, E. Brisson et al // Journal of the European Ceramic Society. – 2017. – V. 37. – I. 4. – P. 1593–1605.

185. Patra A.K. Morphology evolution of single-crystalline hematite nanocrystals: magnetically recoverable nanocatalysts for enhanced facet-driven photoredox activity / A.K. Patra, S.K. Kundu, A. Bhaumik et al // Nanoscale. – 2016. – V. 8. – I. 1. – P. 365–377.
186. Demirov A.P. Production of Powdered α-Fe_2O_3 with Multilevel Gradient Porosity / / A.P. Demirov, I.V. Blinkov, D.V. Kuznetsov et al. // Russ. J. Non-ferrous Metals. – 2021. – V. 62. – P. 602–610.
187. Topolovsek P. Functionalization of transparent conductive oxide electrode for TiO_2-free perovskite solar cells / P. Topolovsek, F. Lamberti, T. Gatti et al // J. Mater. Chem. A. – 2017. – V. 5. – I. 23. – P. 11882–11893.
188. Vargas J.M. Annealing effects on 5 nm iron oxide nanoparticles / J.M. Vargas, E.Jr. Lima, L.M. Socolovsky et al // J Nanosci Nanotechnol. – 2007. – V. 7(9). – P. 3313–3317.
189. Adnan R. Study of Annealing Temperature on Prepared Iron oxide Nanoparticles by Sol-Gel Method / R. Adnan, Al-Wardy, H.A.T. Al-Ogaili et al // International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology. – 2016. – V. 5. – I. 4. – P. 5560–5567.
190. Shaheen W.M. Thermal behaviour of pure and binary $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ and $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ systems / W.M. Shaheen // Materials Science and Engineering: A. – 2007. – V. 445–446. – P. 113–121.
191. Wieczorek-Ciurowa K. The Thermal Decomposition of $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ / K. Wieczorek-Ciurowa, A.J. Kozak // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 1999. – V. 58. – P. 647–651.
192. Lilova K.I. Thermodynamics of the magnetite-ulvöspinel (Fe_3O_4-Fe_2TiO_4) solid solution / K.I. Lilova, C.I. Pearce, C. Gorski et al // American Mineralogist. – 2012. – V. 97 (8-9). – P. 1330–1338.
193. Барвинок В.А. Физические основы и математическое моделирование процессов вакуумного ионно-плазменного напыления / В.А. Барвинок. –М.: Машиностроение, 1999 – 310 с.
194. Chernogor A.V. Modelling of cathodic arc PVD plasma flow in separator with non-uniform magnetic field / A. V. Chernogor, I. V. Blinkov, V. S. Sergevnin et al // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1313. – I. 1. – P. 012011.
195. Grossvenor A.P. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds / A.P. Grossvenor, B.A. Grosvenor, M.C. Kobe et al // Surf. Interface. Anal. – 2004. – V. 36. – P. 1564–1574.
196. Biesinger M.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni / M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor et al // Applied Surface Science. – 2011. – V. 257. – P. 2717–2730.

197. Burke A.R. Ignition mechanism of the titanium–boron pyrotechnic mixture / A.R. Burke, C.R. Brown, W.C. Bowling // Surface and Interface Analysis. – 1988. – V. 11. – I. 6–7. – P. 353–358.
198. Fan C. Black Hydroxylated Titanium Dioxide Prepared via Ultrasonication with Enhanced Photocatalytic Activity / C. Fan, C. Chen, J. Wang et al // Sci Rep. – 2015. – V. 5. – P. 11712.
199. Picard Y.N. Low Stress, High Reflectivity Thin Films for MEMS Mirrors / Y.N. Picard, D.P. Adams, O.B. Spahn et al // MRS Online Proceedings Library. – 2002. – V. 729. – P. 311.
200. Naumkin A. V. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database / A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S.W. Gaarenstroom et al – 2012 DOI: http://dx.doi.org/10.18434/T4T88K
201. Mitra S. Synthesis of a α-Fe_2O_3 nanocrystal in its different morphological attributes: growth mechanism, optical and magnetic properties / S. Mitra, S. Das, K. Mandal et al // Nanotechnology. – 2007. – V. 18. – № 27. – P. 275608.
202. Bassi P. S. Investigating the charge separation and transport in iron based photoanodes for solar-driven water splitting: Doctoral thesis. – Nanyang Technological University, Singapore, 2016. – 139 pp.
203. Freitas A.L.M. Interface Engineering of Nanoceramic Hematite Photoelectrode for Solar Energy Conversion / A.L.M. Freitas, D.N.F. Muche, E.R. Leite et al // J. Am. Ceram. Soc. – 2020. – V. 103. – P. 6833– 6846.
204. Zhong D. K. Photoelectrochemical Water Oxidation by Cobalt Catalyst ("Co−Pi")/α-Fe2O3 Composite Photoanodes: Oxygen Evolution and Resolution of a Kinetic Bottleneck / D. K. Zhong, D.R. Gamelin // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – V. 132. – № 12. – P. 4202–4207.
205. Krysa J. TiO_2 and Fe_2O_3 Films for Photoelectrochemical Water Splitting / J. Krysa, M. Zlamal, S. Kment et al // Molecules. – 2015. – V. 20. – P. 1046–1058.
206. Xiao C. Oxygen-Vacancy Co-doping into Hematite Photoanode for Improved Photoelectrochemical Performances / C. Xiao, Z. Zhou, L. Li et al // Nanoscale Res. Lett. – 2020. – V. 15. – № 1. – P. 54.
207. Kennedy J.H. Photooxidation of Water at α-Fe_2O_3 Electrodes / Kennedy J.H., Frese K.W.// J. Electrochem. Soc. – 1978. – V. 125. – № 5. – P. 709.
208. Upul Wijayantha K.G. Kinetics of Oxygen Evolution at α-Fe2O3 Photoanodes: a Study by Photoelectrochemical Impedance Spectroscopy / K.G. Upul Wijayantha, S. Saremi-Yarahmadi, L.M. Peter // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – V. 13. – № 12. – P. 5264–5270.
209. Peter L.M. Kinetics of Light-driven Oxygen Evolution at α-Fe_2O_3 Electrodes / L.M. Peter, K.G. Upul Wijayantha, A.A. Tahir // Faraday Discuss. – 2012. – V. 155. – № 0. – P. 309-322.
210. Braun A. Direct Observation of Two Electron Holes in a Hematite Photoanode During Photoelectrochemical Water Splitting / A. Braun, K. Sivula, D. K. Bora // J. Phys. Chem. C. – 2012. – V. 116. – № 32. – P. 16870–16875.

211. Deng J. Photocharged Fe_2TiO_5/Fe_2O_3 Photoanode for Enhanced Photoelectrochemical Water Oxidation / J. Deng, X. Lv, J. Zhong // J. Phys. Chem. C. – 2018. – V. 122. – № 51.– P. 29268–29273.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. ПАТЕНТ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ «СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛА С РАЗНОУРОВНЕВОЙ ПОРИСТОСТЬЮ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ ГЕМАТИТА»



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2765971

Способ получения материала с разноуровневой пористостью на основе порошков гематита

Патентообладатель: ***Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (RU)***

Авторы: ***Демиров Александр Павлович (RU), Блинков Игорь Викторович (RU), Кузнецов Денис Валерьевич (RU), Колесников Евгений Александрович (RU), Седегов Алексей Сергеевич (RU)***

Заявка № **2021106792**
Приоритет изобретения **16 марта 2021 г.**
Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **07 февраля 2022 г.**
Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **16 марта 2041 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

ПРИЛОЖЕНИЕ Б. СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ ХАУ

МИСиС

СВИДЕТЕЛЬСТВО

О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ МИСИС, утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау), созданного в ходе выполнения диссертационной работы по теме " Разработка фотокаталитических материалов на основе полых микросфер α-Fe2O3":

Способ получения пленочных фотокатализаторов с градиентной разноуровневой пористостью на основе α-Fe2O3 допированных Ti

Правообладатель: ***федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»***

Авторы: **Демиров Александр Павлович,**
Блинков Игорь Викторович,
Сергевнин Виктор Сергеевич,
Белов Дмитрий Сергеевич

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС
№ 07-217-2023 ОИС от " 30" марта 2023г

М.П.

Проректор по науке и инновациям

/М.Р.Филонов/

ПРИЛОЖЕНИЕ В. ПРОТОКОЛ ИССЛЕДОВАНИЙ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПЛЕНОЧНЫХ ОБРАЗЦОВ

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
"БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ"



Научно-исследовательская лаборатория кафедры
промышленной экологии
Адрес : 220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а
тел. 327-74-51

Протокол на 2 страницах
в 2 экземплярах

ПРОТОКОЛ ИССЛЕДОВАНИЙ

№ 1/2023 "22" марта 2023 г.

Заявитель на проведение исследований: НИТУ «МИСИС»

Адрес: 119049, г. Москва Ленинский пр-т., 4

Объект исследований: образцы фотокаталитических материалов

Количество исследуемых проб: 2

УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Температура 20,0 °С, влажность 48,0–52,0%, давление 98,4 – 99,1 кПа

ИСПЫТАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ИСПЫТАНИЙ

1. Модельные сточные воды – водные растворы метиленового синего и метилового оранжевого с концентрацией 10 мг/дм^3.
2. Окислитель –30 % водный раствор H_2O_2 (0.5 мл на 100 мл модельной сточной воды).
3. Лампа ртутная LUXE ДРЛ 250.
4. Спектрофотометр для определения концентрации по оптической плотности раствора ПЭ-5400ВИ.
5. Время облучения 120 мин.

Дата проведения испытаний: 01.01.2023 г. – 22.03.2023 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Определяемое вещество	Концентрация до очистки, мг/дм^3	Концентрация после очистки, мг/дм^3
Проба №1		
Метиленовый синий	10	0,08
Проба №2		
Метиловый оранжевый	10	0,13

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований показывают, что пленочные образцы с пространственно разделенными слоями наночастиц и полых микросфер α-Fe_2O_3 могут быть использованы в качестве фотокатализатора для очистки сточных вод от органических красителей.

Исследования провел:

ассистент (должность) ИЦ УО "БГТУ" (организация) _____ (подпись) Дубина А.В. (фамилия, и.о.)

Результаты исследований распространяются только на отобранные пробы

Результаты исследований и их оформление проверил:

Руководитель НИР _____ (подпись) / Дубина А.В./ (расшифровка подписи)

Данный протокол оформлен на 3 страницах в 2 экземплярах и направлен: НИТУ «МИСИС»

Размножение протокола возможно только с разрешения: БГТУ, Заказчика.