

## **Аннотация работы Булдакова Дмитрия Алексеевича «Пленки анодного оксида титана как прототип мембран для фотокаталитической очистки воды»**

Оксидные пленки, полученные методом анодного окисления металлов в растворяющих электролитах, обладают уникальной микроструктурой. В таких пленках поры ориентированы перпендикулярно металлической подложке, имеют цилиндрическую форму и узкое распределение по размерам. С практической точки зрения получение анодных пленок оксида титана представляет большой интерес, т.к. они могут быть использованы в качестве самоочищающихся и биологически совместимых сенсоров, покрытий, носителей для катализаторов, газоселективных и фотокаталитически активных мембран. Следует отметить, что в результате анодного окисления получаются аморфные оксидные пленки. Однако такие области практического применения, как мембраны и каталитические материалы предполагают использование кристаллических материалов и эксплуатацию при повышенных температурах. Кроме того, фотокаталитические свойства проявляют лишь кристаллические модификации оксида титана. В связи с этим, целью данной работы было исследование фотокаталитических свойств пленок анодного оксида титана и исследование процессов, происходящих при их термической обработке.

Анодный оксид титана был синтезирован методом анодного окисления металлического титана при напряжении 60В в 0,25% растворе  $\text{NH}_4\text{F}$  в этиленгликоле. Полученные образцы были исследованы методами термического анализа, рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии (РЭМ), ИК-спектроскопии, а также были измерена фотокаталитическая активность оксида титана. По данным термического анализа и РФА, на первой стадии отжига при температуре 250-270°C аморфный оксид титана начинает кристаллизоваться в фазу анатаза. А при температуре 350°C наблюдается быстрый рост частиц размером до 40 нм, который сопровождается интенсивной потерей массы и выделением большого количества теплоты, что связано с горением этиленгликоля. При дальнейшем нагревании до 600°C наблюдается постепенный рост кристаллических частиц размером до 60 нм. По данным РЭМ упорядоченная структура пленки сохраняется вплоть до 600°C. При последующем нагревании продолжается более быстрый рост частиц с размерами более 80 нм, что сопровождается разрушением структуры пленки и кристаллизацией образца при 820-830°C в фазу рутила. Отжиг при 900°C в течение 3 часов приводит к полному разрушению пористой структуры и её спеканию, что также согласуется с рассчитанным значением ОКР, равным 124 нм, который значительно превышает толщину стенок пор.

Исследование фотокаталитических свойств анодного оксида титана показало, что полученные образцы обладают слабовыраженной фотокаталитической активностью, что обусловлено содержанием в них примесей в виде адсорбированных фторид-ионов и неполной закристаллизованностью структуры.

## Сведения об авторе работы

1. *Имя автора работы:* Булдаков Дмитрий Алексеевич
2. *Название учебного заведения и курс:* Факультет наук о материалах Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова, 3 курс
3. *Научный руководитель:* Петухов Дмитрий Игоревич, магистрант 2-го г/о Факультета Наук о Материалах Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова
4. *Премии и награды:*
  1. Диплом первой степени Международной научной конференции «Ломоносов-2008»
  2. Диплом второй степени XIX Менделеевского конкурса студентов-химиков 2008-2009 гг.
5. *Публикации автора работы:*
  1. Булдаков Д.А., Петухов Д.И., Колесник И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., *Термическая стабильность пористых пленок анодного оксида титана*// **Российские нанотехнологии**, 2009, том 4, выпуск 5-6 июнь, с. 58-63.
  2. Булдаков Д.А., Петухов Д.И., Колесник И.В., *Термическая стабильность пористых пленок анодного оксида титана*// **XV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008»**, апрель 2008, Москва.
  3. Булдаков Д.А., Петухов Д.И., Колесник И.В., *Высокопроницаемые газоселективные мембраны на основе анодного оксида алюминия*// **XVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009»**, апрель 2009, Москва.
  4. Buldakov D.A., Petukhov D.I., Kolesnik I.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., *Thermal stability of porous anodic titania films*// **E-MRS 2008 Fall Meeting**, September 2008, Warsaw (Poland).
  5. Buldakov D.A., Petukhov D.I., Kolesnik I.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., *Thermal stability of porous anodic titania films*// **MRS 2009 Spring Meeting**, April 2009, San Francisco (USA).
  6. Булдаков Д.А., Петухов Д.И., Колесник И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., *Пленки анодного оксида титана как прототип мембран для фотокаталитической очистки воды*// **III Всероссийская конференция по наноматериалам (НАНО 2009)**, апрель 2009, Екатеринбург.
  7. Петухов Д.И., Булдаков Д.А., Азиев Р.В., Колесник И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., *Газоселективные мембраны и мембранные катализаторы на основе пленок анодного оксида алюминия*// **III Всероссийская конференция по наноматериалам (НАНО 2009)**, апрель 2009, Екатеринбург.
  8. Булдаков Д.А., *Пленки анодного оксида титана как прототип мембран для фотокаталитической очистки воды*// **XIX Менделеевский конкурс студентов-химиков**, июнь-июль 2009, Санкт-Петербург.
  9. Buldakov D.A., Petukhov D.I., Kolesnik I.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., *Thermal stability of porous anodic titania films*// **1<sup>st</sup> Nano Today Conference**, August 2009, Singapore.
6. *Контактные данные:*

e-mail: [buldakov.da@gmail.com](mailto:buldakov.da@gmail.com)  
телефон: +79160176129

**Рецензия-рекомендация  
научного руководителя на работу Булдакова Д.А.**

**«Пленки анодного оксида титана как прототип мембран для фотокаталитической  
очистки воды»**

Студент третьего курса ФНМ Булдаков Д.А. выполняет научную работу в лаборатории Неорганического Материаловедения на кафедре неорганической химии химического факультета МГУ в течение 2 лет, за это время он проявил себя как ответственный студент, способный решать поставленные перед ним научные задачи. Кроме того, Дмитрий активно участвовал в Международной научной конференции «Ломоносов-2008», «Ломоносов-2009», а также XIX Менделеевском конкурсе студентов-химиков 2008-2009 гг.

Создание материалов на основе анодного оксида титана (АОТ) является весьма перспективным как с научной, так и с практической точки зрения. Это связано с тем, что диоксид титана обладает уникальными физическими и химическими свойствами, такими как каталитическая и фотокаталитическая активность, сенсорные и оптические свойства, а также биологическая совместимость. Кроме того, благодаря уникальной микроструктуре пленки АОТ могут использоваться при создании мембран для фотокаталитической очистки воды от органических загрязнений. АОТ состоит из нанотрубок, ориентированных перпендикулярно металлической подложке, диаметр которых можно варьировать в пределах нескольких десятков нанометров в зависимости от параметров окисления. Его несомненным достоинством является открытая пористость и достаточно узкое распределение пор по размерам.

Полученные в ходе работы результаты свидетельствуют о перспективах возможного применения пленок анодного оксида титана для создания фотокаталитически активных оксидных мембран.

Работа отвечает самым высоким требованиям, предъявляемым к синтезу и исследованию неорганических соединений. В связи с вышесказанным я, Петухов Дмитрий Игоревич, рекомендую работу Булдакова Д.А. «Пленки анодного оксида титана как прототип мембран для фотокаталитической очистки воды» к участию в конкурсе на соискание премии Н.Н. Олейникова.

Магистрант 2 г/о  
Петухов Дмитрий Игоревич

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова  
Факультет Наук о Материалах

**Пленки анодного оксида титана как прототип мембран для фотокаталитической  
очистки воды**

Работу выполнил:  
студент 3 курса ФНМ  
Булдаков Д. А.

Научные руководители:  
Магистрант 2 г/о ФНМ Петухов Д.И.

Москва, 2009 г.

## Содержание

1. Введение .....	2
2. Литературный обзор .....	3
2.1 Общие свойства $TiO_2$ .....	3
2.2. Структура пленок оксида титана, полученного анодным окислением .....	4
2.3. Применение оксида титана .....	7
3. Экспериментальная часть .....	10
3.1 Получение пленок анодного оксида титана .....	10
3.2 Травление барьерного слоя анодного оксида титана .....	11
3.3 Методы исследования .....	11
3.3.1 Рентгенофазовый анализ .....	11
3.3.2 Термический анализ .....	11
3.3.3 Растровая электронная микроскопия .....	11
3.3.4 Рентгеноспектральный микроанализ .....	11
3.3.5 Инфракрасная спектроскопия .....	12
3.3.6 Измерение фотокаталитических свойств .....	12
4. Обсуждение результатов .....	12
4.1. Микроструктура пленок анодного оксида титана .....	12
4.2. Термическая стабильность пористых пленок анодного оксида титана .....	13
4.3. Травление барьерного слоя анодного оксида титана .....	17
4.4. Измерение фотокаталитических свойств анодного оксида титана .....	18
5. Выводы .....	19
7. Список литературы .....	19

## 1. Введение

В настоящее время внимание многих исследователей привлечено к изучению оксидов металлов, полученных анодным окислением и обладающих упорядоченной пористой структурой. Это обусловлено возможностью практического применения анодных оксидов в качестве фильтрующих элементов, покрытий, катализаторов, а также в качестве темплатов для синтеза нанонитей и нанотрубок. На сегодняшний день наиболее изучены методы создания материалов на основе анодного оксида алюминия, в то время как методы синтеза анодных оксидов остальных переходных металлов, в том числе и титана, находятся в стадии разработки.

Создание материалов на основе анодного оксида титана является весьма перспективным, что связано с уникальными свойствами  $\text{TiO}_2$ , такими, как каталитическая и фотокаталитическая активность, сенсорные свойства и биологическая совместимость. Пленки анодного оксида титана, благодаря уникальной микроструктуре (нанотрубки, ориентированные параллельно друг другу, диаметр которых можно контролируемо варьировать, изменяя параметры окисления), могут использоваться в качестве мембран. Весьма перспективным направлением является создание мембран для фотокаталитической очистки воды. Но поскольку только кристаллический оксид титана обладает заметными фотокаталитическими свойствами, то было необходимо исследовать процессы, происходящие при кристаллизации аморфного оксида титана с целью контролируемого изменения фазового состава пленки, а также убедиться в термической стабильности пористой структуры пленок анодного оксида титана.

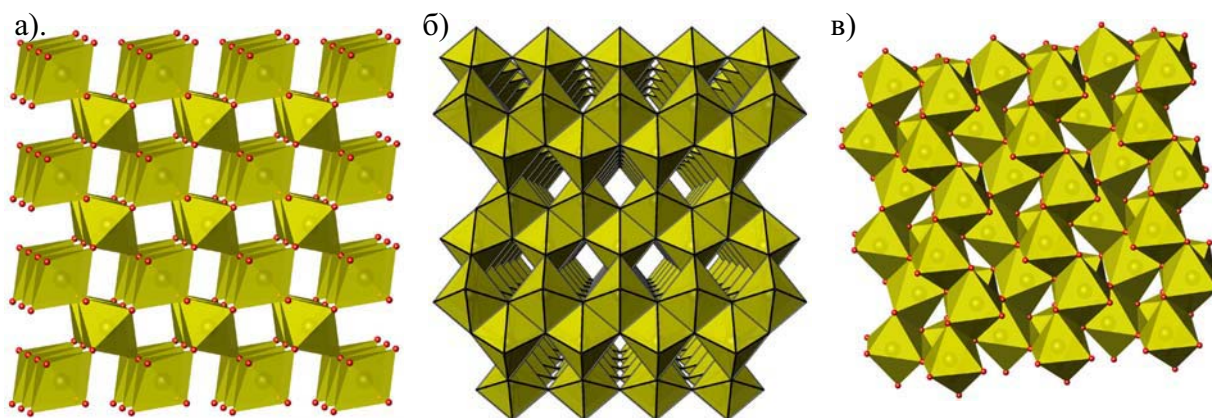
Цель данной работы являлось исследование процессов, происходящих при термической обработке полученных образцов анодного оксида титана, а также исследование их фотокаталитических свойств и возможности применения в качестве фотокаталитически активных мембран для очистки воды.

## 2. Литературный обзор

### 2.1 Общие свойства $\text{TiO}_2$

В природе диоксид титана встречается в виде трех основных модификаций: рутил, анатаз и брукит, представляющих собой полиморфные модификации [1]. Общей чертой кристаллических структур полиморфных модификаций  $\text{TiO}_2$  является то, что они состоят из искаженных октаэдров  $\text{TiO}_6$ , которые могут соединяться через общие вершины или ребра [2]. С другой стороны, в каждой структуре характер соединения и искажения октаэдров разный.

Рутил обладает тетрагональной кристаллической ячейкой (пространственная группа  $P4/mnm$ ). Атомы титана в ячейке рутила расположены по вершинам и в центре элементарной ячейки, атомы кислорода – по диагоналям базисных плоскостей и по перпендикулярным к ним диагоналям, проходящим через центр ячейки. Титан в решетке рутила окружен шестью атомами кислорода в виде слегка деформированного октаэдра. Октаэдры  $\text{TiO}_6$  имеют по два общих ребра с соседними октаэдрами и образуют цепи, параллельные оси  $c$  (рис.2.1а).



**Рис 2.1.** Кристаллическая структура: а) рутила, б) анатаза, в) брукита.

Анатаз кристаллизуется в тетрагональной сингонии, элементарная ячейка относится к пространственной группе  $I4/amd$ . Каждый титан-кислородный октаэдр имеет по 4 общих ребра с соседними октаэдрами, образуя зигзагообразные цепочки. Упаковка атомов кислорода в структуре анатаза близка к плотнейшей кубической, в результате чего длины связей и углы в октаэдрах претерпевают значительные изменения (рис. 2.1б).

Атомы кислорода в бруките (Рис. 2.1в) образуют искаженную четырехслойную (топазовую) плотнейшую упаковку, слои параллельны  $\{100\}$ . Атомы титана находятся в октаэдрических пустотах. При обычных условиях термодинамически стабильной модификацией  $\text{TiO}_2$  является рутил, тогда как анатаз и брукит метастабильны и переходят в рутил при нагревании [2].

Закономерности процессов формирования метастабильных модификаций  $\text{TiO}_2$  при атмосферном давлении в настоящее время изучены недостаточно. Имеется несколько моделей, объясняющих, чем обусловлена стабилизация метастабильных фаз при низких температурах. Например, в работе [3] было показано, что образование и устойчивость

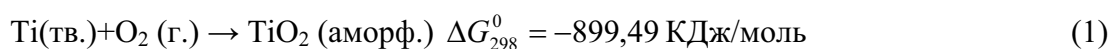
анатаза или брукита в значительной степени определяется вкладом поверхностной энергии, причем, уменьшение размера частиц приводит к стабилизации метастабильные модификации  $\text{TiO}_2$ . При достижении частицами  $\text{TiO}_2$  некоторого критического размера наблюдается переход в термодинамически стабильную фазу.

В работе [4] было показано, что стабильность фазы зависит от размера частиц следующим образом: при размерах меньше 11 нм наиболее стабилен анатаз, для частиц от 11 до 35 нм более стабилен брукит, а при размерах более 35 нм – рутил.

Кристаллический диоксид титана – белое тугоплавкое вещество ( $T_{\text{пл.}}=1870^\circ\text{C}$ ). Химически он довольно инертен, не растворяется в кислотах и щелочах. Растворяется в  $\text{HF}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при длительном нагревании, а при сплавлении взаимодействует с щелочами и  $\text{NaHSO}_4$  [5]. Если сравнивать химическую активность полиморфных модификаций оксида титана, то наиболее активным является анатаз, а более инертным – рутил. Аморфный диоксид титана  $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , полученный осаждением из растворов солей титана основаниями, обладает гораздо более высокой химической активностью, чем кристаллический  $\text{TiO}_2$ . Известны несколько модификаций аморфного диоксида титана, из которых наибольший интерес представляют  $\alpha$ -титановая кислота и  $\beta$ -титановая кислота ( $n < 1$  –  $\beta$ -титановая кислота,  $n = 1 \div 2$  –  $\alpha$ -титановая кислота), причем  $\alpha$ -титановая кислота переходит в  $\beta$ -титановую кислоту при нагревании. Известно, что  $\alpha$ -титановая кислота при комнатной температуре взаимодействует со многими кислотами, давая растворы соответствующих солей титанила  $\text{TiO}^{2+}$ , в то время, как  $\beta$ -титановая кислота обладает меньшей химической активностью: она взаимодействует при нагревании лишь с  $\text{HF}$  (давая комплексные ионы  $[\text{TiF}_6]^{2-}$ ) и концентрированными  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с образованием соответствующих солей титанила [6].

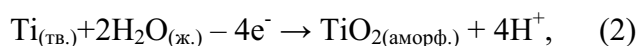
## 2.2. Структура пленок оксида титана, полученного анодным окислением

На воздухе поверхность металлического титана самопроизвольно окисляется, что объясняется большим выигрышем энергии Гиббса.



Образующийся на поверхности металла оксидный слой имеет небольшую толщину, порядка 5-10 нм, который предотвращает дальнейшее окисление металлического титана.

В случае электрохимического окисления титана удается получить более толстые пленки оксида титана. Рост  $\text{TiO}_2$  происходит на аноде:



а ионы водорода восстанавливаются на катоде с образованием газообразного водорода:



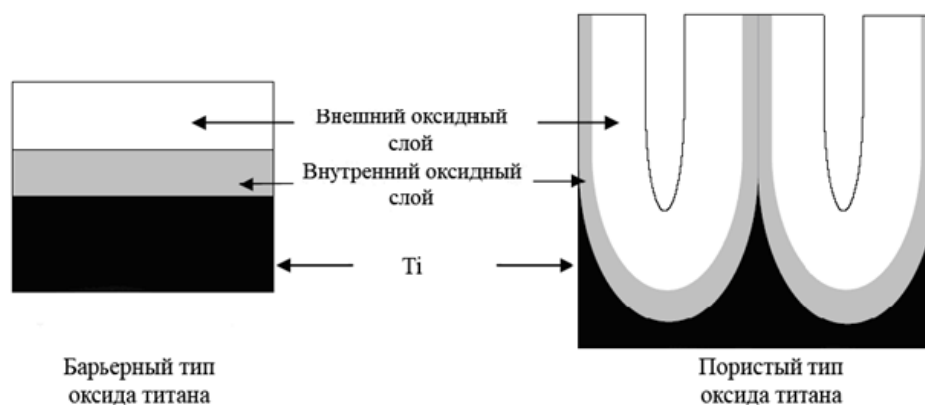
Равновесный потенциал электрода, соответствующий процессу анодного окисления титана, можно записать согласно уравнению Нернста следующим образом:



$$E_p = E_0 - \left( \frac{RT}{nF} \right) * \ln \left( \frac{[red]}{[ox]} \right) = -0.475 - 0.0591 pH,$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура,  $n$  – количество электронов, участвующих в реакции,  $F$  – константа Фарадея (96485 Кл/моль). Таким образом, реакция, протекающая на аноде (Ti) зависит от потенциала электрода, температуры и  $pH$  среды, который в свою очередь определяется используемым электролитом.

В зависимости от условий синтеза, в частности, от используемого электролита, могут быть получены оксидные пленки двух типов (рис. 2.2). Пленки барьерного типа могут быть получены в электролитах, в которых не может происходить растворения образующегося оксида, например, в щавелевой, серной или хромовой кислоте [7].



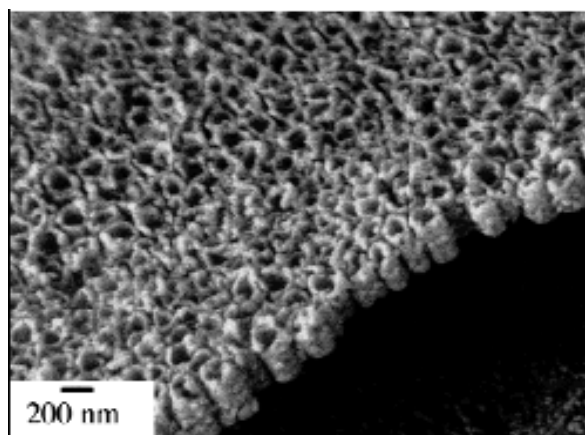
**Рис. 2.2.** Схематическое изображение пленок анодного оксида титана.

Пористые пленки  $TiO_2$  образуются в электролитах, где может происходить частичное растворение оксида титана, то есть в электролитах, содержащих фторид ионы, а также хлорной кислоте [8]. Предполагается, что в присутствии фторид-ионов часть оксида титана растворяется с образованием  $[TiF_6]^{2-}$ :



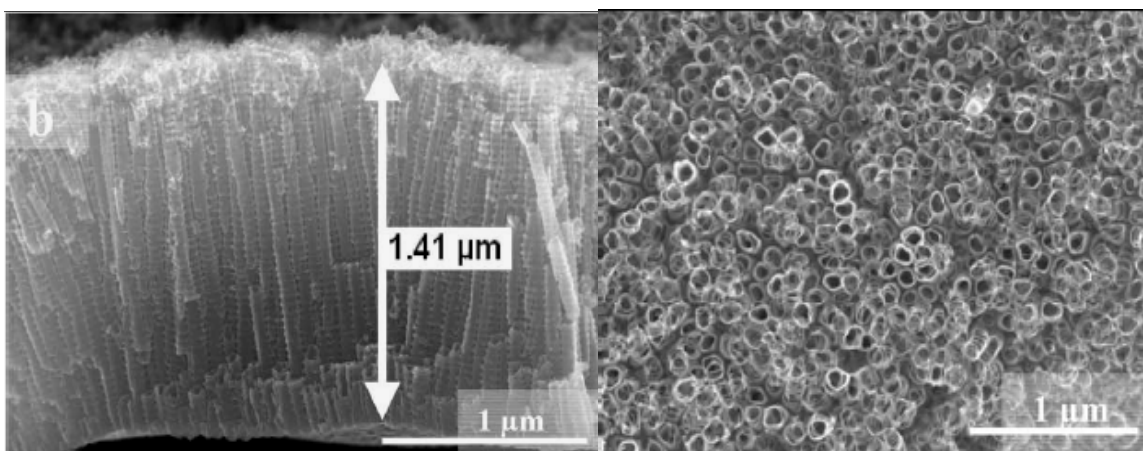
Одновременное протекание реакций 2 и 4 может приводить к формированию оксидных пленок с пористой структурой при анодном окислении.

В 1999 году профессор Цвилинг (Zwilling) с сотрудниками предложил способ электрохимического получения упорядоченного массива нанотрубок оксида титана [9]. На сегодняшний день существует четыре поколения нанотрубок  $TiO_2$ , полученных электрохимическим окислением. Нанотрубки  $TiO_2$  первого поколения (рис 1.4) были получены электрохимическим окислением металлического титана в электролите,



**Рис. 2.3.** Анодный  $TiO_2$  первого поколения

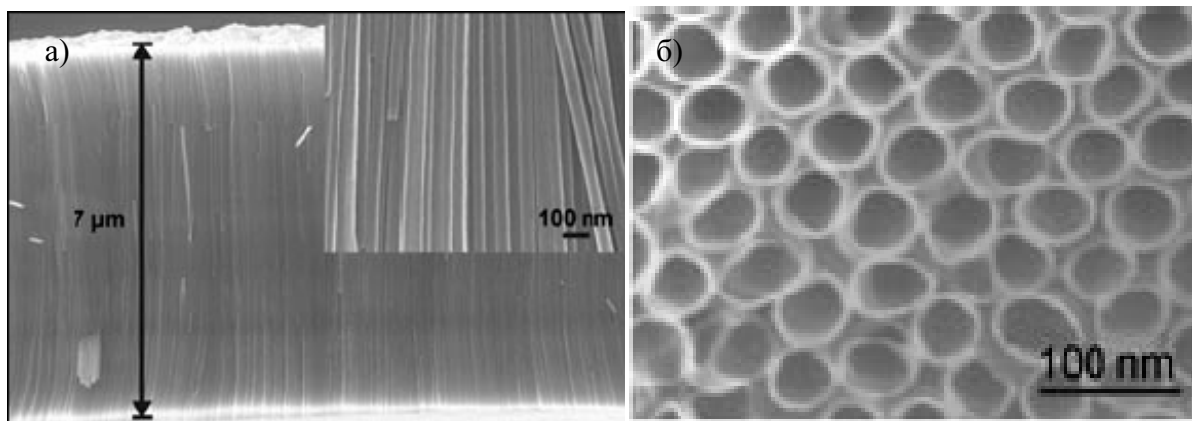
содержащем 1,5% HF [9]. Толщина пленок первого поколения не превышала 500 нм, что объясняется высокой скоростью растворения оксида титана в плавиковой кислоте (рис. 2.3). Нанотрубки  $\text{TiO}_2$  второго поколения (рис. 2.4) были синтезированы с учетом контроля pH в течение всего времени окисления, для чего в электролит был добавлен компонент,



**Рис. 2.4.** Второе поколение нанотрубок оксида титана: а) скол пленки б) вид сверху поддерживающий фиксированное значение pH (сульфатный или фосфатный буферный раствор), а в качестве источника фторид-ионов выступал  $\text{NH}_4\text{F}$  или  $\text{NaF}$  [10]. Контроль pH позволил снизить скорость растворения  $\text{TiO}_2$ , в результате толщина полученных пленок достигала 1-1.5 мкм [10].

Третье поколение нанотрубок  $\text{TiO}_2$  было синтезировано в вязких электролитах, таких как глицерин, содержащий  $\text{NH}_4\text{F}$ . Вязкий электролит применялся для того, чтобы значительно снизить локальные флуктуации концентраций фторид-ионов и pH в течение процесса анодирования [11]. В результате снижения локальных флуктуаций pH удалось вырастить пленки толщиной до 7 мкм, состоящие из трубок с гладкими стенками (Рис.2.5).

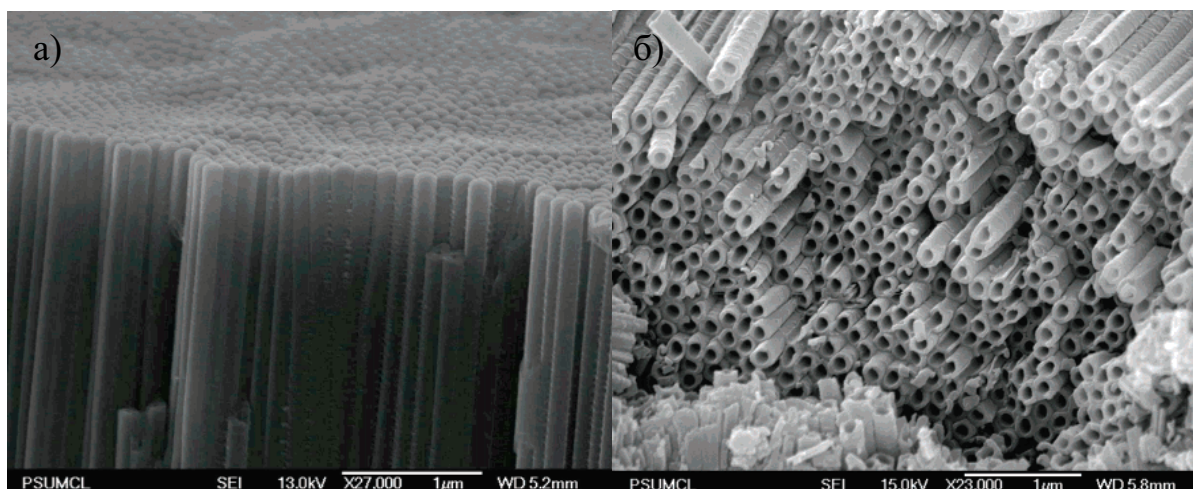
Четвертое поколение нанотрубок  $\text{TiO}_2$  (рис. 2.6) отличается высокой упорядоченностью и значительной длиной. Максимальная длина нанотрубок, полученных к сегодняшнему дню, составляет 134 мкм. Среднее значение диаметра трубок составляет 110 нм, а расстояние



**Рис. 2.5.** Третье поколение нанотрубок оксида титана. а). Скол пленки б). Вид сверху

между 2 соседними трубками составляет 160 нм. Причем отношение длины к диаметру

составляет 835. Нанотрубки с такой длиной удалось получить благодаря уменьшению количества воды в электролите до 5%, т. к. это приводит к снижению скорости растворения образующегося оксида титана и, следовательно, способствует росту трубок. Эти трубки были синтезированы в разнообразных органических электролитах, в том числе ДМСО



**Рис. 2.6.** Четвертое поколение нанотрубок оксида титана. а) Скол пленки б) Вид сверху (диметилсульфоксиде), формамиде, этиленгликоле, N-метилформамиде (в качестве фтор-содержащих добавок выступали NaF, KF или HF [12]).

Как видно из литературных данных, методы получения анодного оксида титана постоянно совершенствуются. В настоящее время можно получать достаточно толстые пленки, которые не разрушаются при отделении от подложки. В то же время, все описанные в литературе пленки являются аморфными, а данные о процессах кристаллизации и термической стабильности пористой структуры таких пленок, которые могут оказаться важными для практического применения анодного оксида титана, отсутствуют. Поэтому в рамках данной работы были проанализированы процессы, происходящие при отжиге пленок четвертого поколения, и исследована микроструктура образцов, отожженных при различных температурах.

### **2.3. Применение оксида титана**

Благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам, оксид титана находит широкое применение во многих отраслях промышленности. Порошок оксида титана применяется:

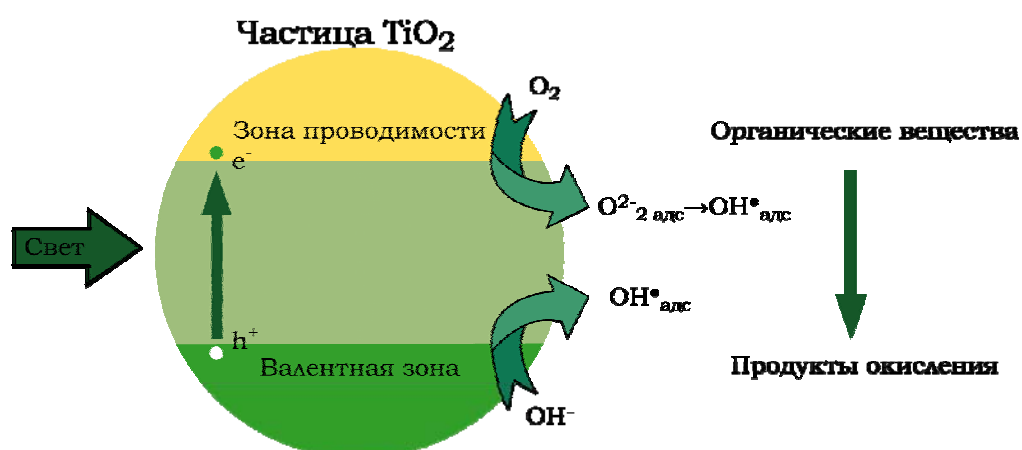
- в производстве лакокрасочных материалов, в частности, титановых белил (рутил обладает хорошими пигментными свойствами – светостойкостью, разбеливающей способностью, смешиваемостью с большинством органических растворителей);
- в производстве пластмасс;
- в производстве ламинированной бумаги;
- в производстве резиновых изделий;
- в стекольном производстве (термостойкое и оптическое стекло);

- как огнеупор [13].

На основе анодного оксида титана можно создавать газовые сенсоры с высокой чувствительностью, так как проводимость поверхности оксида титана может значительно изменяться за счет взаимодействия  $\text{TiO}_2$  с газом-восстановителем. Кроме того, анодный оксид титана имеет достаточно большую площадь поверхности, что также способствует увеличению сенсорного сигнала. Также, преимуществом данных структур является то, что оксид титана обладает фотокаталитической активностью. Это позволяет создать на основе данных структур самоочищающиеся сенсоры, то есть сенсоры, которые будут очищаться от различных органических загрязнений под действием УФ света, и полностью восстанавливать величину сенсорного отклика. Простота и дешевизна получения пленок анодного  $\text{TiO}_2$  делают его привлекательным объектом для промышленного применения в качестве сенсоров. Необходимо также отметить и интересные каталитические свойства оксида титана. Например, наночастицы золота, нанесенные на поверхность  $\text{TiO}_2$ , окисляют  $\text{CO}$  до углекислого газа  $\text{CO}_2$  даже при комнатной температуре [14].

В настоящее время наибольший интерес привлекают фотохимические свойства диоксида титана, а именно, возможность проводить очистку воды от органических загрязнителей путем их фотокаталитического окисления на поверхности  $\text{TiO}_2$  до воды и  $\text{CO}_2$ . По определению [15], фотокатализом называется изменение скорости или возбуждение химических реакций под действием света в присутствии веществ (фотокатализаторов), которые поглощают кванты света и участвуют в химических превращениях реагентов, многократно вступая с ними в промежуточные взаимодействия и регенерируя свой химический состав после каждого цикла.

В случае диоксида титана процесс фотокаталитической деградации происходит



**Рис. 2.7.** Схема фотокаталитического окисления органических веществ на поверхности  $\text{TiO}_2$ .

следующим образом [16, 17]: под действием ультрафиолетового излучения, энергия которого выше ширины запрещенной зоны, в объеме  $\text{TiO}_2$  происходит образование электрон-дырочной пары, образовавшиеся электроны и дырки мигрируют на поверхность частицы

оксида титана и взаимодействуют с поверхностными гидроксильными группами или адсорбированными молекулами (рис. 2.7). При этом часть электронов и дырок может рекомбинировать, так и не дойдя до поверхности, или подвергаться рекомбинации на поверхности. Уравнения основных процессов приведены ниже:

1. Образование электрон-дырочной пары:  

$$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e_{3II}^- + h_{B3}^+ \quad \text{– быстрый процесс;}$$
2. Захват носителей заряда
  - а. 
$$h_{B3}^+ + >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \rightarrow \{>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^*\}^+ \quad \text{– быстрый процесс (10 нс);}$$
  - б. 
$$e_{3II}^- + >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \leftrightarrow \{>\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\} \quad \text{(обратимо) – быстрый процесс (100 пс);}$$
  - в. 
$$e_{3II}^- + >\text{Ti}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Ti}^{\text{III}} \quad \text{(необратимо) – быстрый процесс (10 нс);}$$
3. Поверхностная рекомбинация носителей заряда
  - а. 
$$e_{3II}^- + \{>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^*\}^+ \leftrightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \quad \text{– медленный процесс (100 нс);}$$
  - б. 
$$h_{B3}^+ + \{>\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\} \rightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \quad \text{– быстрый процесс (10 нс);}$$
4. Реакции на поверхности  $\text{TiO}_2$  с участием активных центров
  - а. 
$$\{>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^*\}^+ + \text{Red} \rightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + \text{Red}^{*+} \quad \text{– медленный процесс (100 нс);}$$
  - б. 
$$e_{3II}^- + \text{Ox} \leftrightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + \text{Ox}^{\cdot-} \quad \text{– очень медленный процесс (1 мс);}$$

К настоящему моменту показано, что на поверхности  $\text{TiO}_2$  могут быть окислены (минерализованы) до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  практически любые органические соединения [17]. Если в состав соединений входят азот или атомы галогена X, то в продуктах реакции будут наблюдаться  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HX}$ . Единственным известным примером соединения, которое не подвергается окислению на поверхности  $\text{TiO}_2$ , является тетрахлорметан, но уже трихлорэтилен разрушается на  $\text{TiO}_2$  под действием света. Это связано с тем, что на поверхности  $\text{TiO}_2$  может образовываться атомарный хлор, который, десорбируясь с поверхности, стимулирует цепной процесс разложения исходного трихлорэтилена.

Из литературы известно, что и рутил, и анатаз могут обладать значительной фотокаталитической активностью. Ряд работ [18, 19] свидетельствует о том, что анатаз более активен, чем рутил благодаря большей гидроксильности поверхности. Однако некоторые авторы продемонстрировали, что рутил может быть не менее [20], а иногда и более активен [20] по сравнению с анатазом.

Как правило, фотокатализаторы на основе оксида титана получают в виде порошков. Однако для фотокаталитических применений оксид титана удобно получать в виде различных покрытий, пленок. Это связано с тем, что в этом случае отсутствуют проблемы, связанные с выделением порошка из суспензии в случае проведения катализа в жидкой среде и с освещением всего катализатора в случае катализа в газовой фазе. С другой стороны, уникальная микроструктура пленок анодных оксидов позволяет использовать их в качестве пористых мембран для жидкостей и газов. В случае анодного оксида титана уникальное сочетание фотокаталитических свойств и структуры, состоящей из ориентированных цилиндрических пор, позволяет говорить о возможности создания на их основе фотокаталитических мембран для очистки воды.

В связи с этим, целью данной работы было получение пористых пленок оксида титана методом анодного окисления, исследование процессов, происходящих при их термической обработке и исследование фотокаталитических свойств, синтезированных образцов. Необходимо отметить, что изучение процессов кристаллизации и термической стабильности пористой структуры имеет очень большое значение для данной работы. С одной стороны, аморфный оксид титана обладает слабовыраженными фотокаталитическими свойствами, поэтому необходимо провести кристаллизацию стенок пор. Однако при этом может происходить рост крупных кристаллических частиц в стенках пор, что может приводить к разрушению пористой структуры. Поэтому для создания мембран для очистки воды на основе анодного оксида титана необходимы как каталитические, так и структурные исследования.

### **3. Экспериментальная часть**

В работе были синтезированы пористые пленки оксида титана. В ходе синтеза были использованы следующие химические реактивы: Ti (фольга Goodfellow, 99,6%), (COOH)<sub>2</sub> (щавелевая кислота, Aldrich, 98%), NH<sub>4</sub>F (х.ч.), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (этиленгликоль, х.ч.). Все водные растворы готовили на основе дистиллированной воды.

#### ***3.1 Получение пленок анодного оксида титана***

В качестве исходного материала для синтеза пленок анодного оксида титана была использована титановая фольга (Goodfellow, 99,6%) толщиной 0,5 мм. Для повышения качества пористой структуры перед окислением пластинки были отполированы до зеркального блеска. Анодное окисление проводили в двухэлектронной электрохимической ячейке с использованием источника постоянного тока Б5-50, катодом служила платиновая проволока, анодом – титановая фольга. Процесс электрохимического окисления состоял из двух стадий – линейный рост напряжения со скоростью 1В/с до постоянного значения и окисление в течение требуемого времени при постоянном напряжении.

Первое окисление проводили при температуре 20 °С в 0,25%-ном (масс.) растворе NH<sub>4</sub>F в этиленгликоле при постоянном напряжении 60В в течение 15-30 часов. Образовавшуюся на поверхности титана оксидную пленку удаляли путем ультразвуковой обработки в 0,5 М растворе щавелевой кислоты. В результате на поверхности титана происходило образование упорядоченной структуры углублений. Структурированную поверхность титана окисляли еще раз в тех же условиях в течение 20 часов, в результате чего вырастала оксидная пленка толщиной 50-70 мкм. Термическую обработку полученных образцов проводили при температурах от 250 до 915°С.

### **3.2 Травление барьерного слоя анодного оксида титана**

Удаление барьерного слоя производилось путем травления пленки в парах HF, над 60%-ным раствором HF в этаноле на высоте 5 см от поверхности раствора. Образцы подвергались травлению в течение разных промежутков времени: 5, 10, 20, 30 минут. Полученные образцы исследовались методом растровой электронной микроскопии.

### **3.3 Методы исследования**

#### **3.3.1 Рентгенофазовый анализ**

Исследование образцов методом рентгенофазового анализа проводили на дифрактометре Rigaku 2500 D-max с пропорциональным точечным детектором на  $\text{CuK}_\alpha$  излучении ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ) в диапазоне  $2\theta = 10-60^\circ$ . Исследование процессов образования и эволюции кристаллических фаз проводили с использованием высокотемпературной приставки, в состав которой входила нагреваемая платиновая кювета. Идентификацию фаз проводили при помощи картотеки JSPDS. Расчет размеров осуществлялся по формуле Дебая-Шеррера:

$$L = \frac{0,9\lambda_{\text{Cu,K}\alpha}}{\beta \cos \theta} ,$$

где  $\beta$  – уширение пика (вычисленное по формуле Уоррена:  $\beta = \beta_{\text{образца}}^2 - \beta_{\text{ст}}^2$ ,  $\theta$  - брегговский угол. В качестве стандарта использовался  $\text{CeO}_2$  (NIST, стандарт №674).

#### **3.3.2 Термический анализ**

Дифференциально-термический и термогравиметрический анализ проводили с использованием термоаналитической системы Diamond Pyris (Perkin Elmer). Для проведения эксперимента использовали платиновые тигли. Навески образцов составляли 10-15 мг при точности непрерывного взвешивания 0,1 мг. Скорость нагрева составляла 5°/мин. Перед проведением измерений были сняты базовые линии ТГ и ДТА. Для этого в тигель помещалось 10 мг прокаленного при 1500°C оксида алюминия.

#### **3.3.3 Растровая электронная микроскопия**

Исследование микроструктуры образцов проводили на растровом электронном микроскопе Supra 50VP (Leo, Германия). Напряжения на ускоряющем электроде – 1-30 кВ; использованные увеличения - от x1000 до x200000.

#### **3.3.4 Рентгеноспектральный микроанализ**

Исследование элементного состава образцов проводили с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализатора Energy+ (Oxford Instruments, Англия), установленного на растровом электронном микроскопе Supra 50VP (Leo, Германия).



### 3.3.5 Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасные спектры поглощения образцов регистрировали на спектрометре Spectrum One (Perkin Elmer) в диапазоне  $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$  с шагом сканирования  $1 \text{ см}^{-1}$ . Образцы прессовали в таблетки с предварительно отожженным KBr из расчета 0,1 мг образца на 100 мг KBr. Анализ спектров проводили с использованием литературных и справочных данных.

### 3.3.6 Измерение фотокаталитических свойств

Измерение фотокаталитической активности проводили на суспензии в растворе метилового оранжевого (концентрация 13 мг/л), количество загружаемого образца – 60 мг (в эксперименте сравнения – 60 мг порошка Degussa P25). В течение 30 минут проводили темновое перешивание для формирования устойчивой суспензии и установления равновесия адсорбции-десорбции. Облучение осуществляли с помощью лампы Vilber Lourmat VL-6.MC мощностью 6 Ватт (длина волны излучения 312 нм). Отбор проб осуществляли через 0, 5, 15, 30, 60 и 90 минут. Образец отфильтровывали, а затем измеряли концентрацию метилоранжа спектрофотометрически.

## 4. Обсуждение результатов

### 4.1. Микроструктура пленок анодного оксида титана

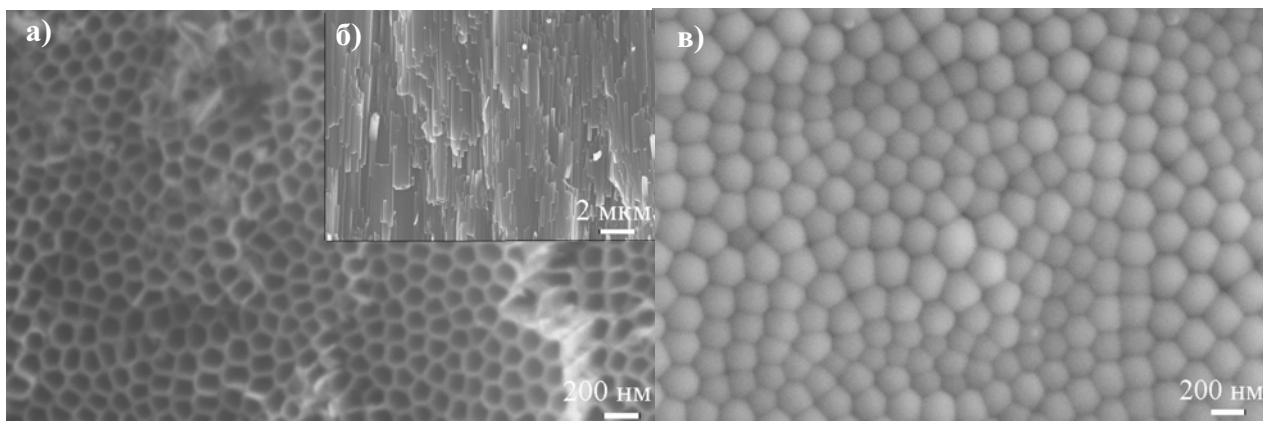


Рис. 4.1. Микрофотография пленки анодного оксида титана а) верх пленки; б) Скол пленки; в) барьерный слой

На микрофотографиях представлены вид пленки сверху, барьерный слой и скол пленки (рис. 4.1). Нужно отметить, что пленки обладают узким распределением пор по размерам, а поры перпендикулярно ориентированы относительно плоскости пленки (рис. 4.1.а). На микрофотографии 4.1.б также видно, что поры обладают малой извилистостью. Кроме того, благодаря узкому распределению пор по размерам, наблюдается ближний порядок в расположении пор: они упорядочены относительно друг друга либо гексагонально, либо тетрагонально. Внутренний диаметр пор составляет  $92 \pm 8 \text{ нм}$ , а средняя толщина стенок пор составляет  $75 \pm 20 \text{ нм}$ . При непродолжительном окислении наблюдается линейная



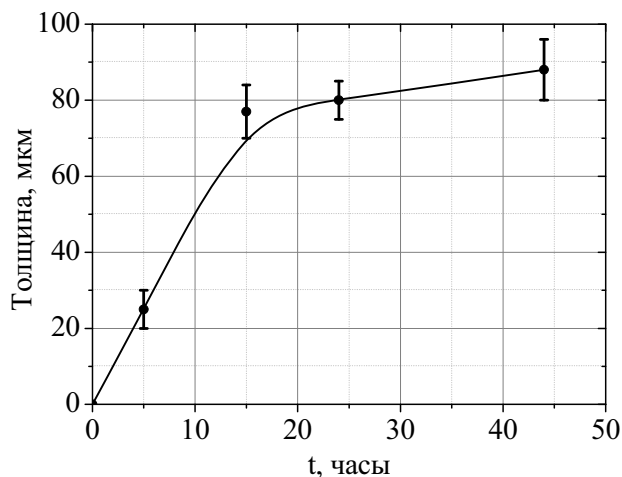


Рис. 4.2. Зависимость толщины пленки от продолжительности окисления

зависимость толщины пленки от времени (рис. 4.2), а при увеличении времени окисления происходят отклонения от линейной зависимости, что может быть связано с выравниванием скоростей образования и растворения пленки. Максимальная толщина пленки, полученная нами на данный момент, составляет 88 мкм при длительности окисления 44 часа. Таким образом, пористая структура полученных пленок является подходящей для создания мембран.

#### 4.2. Термическая стабильность пористых пленок анодного оксида титана

На следующем этапе работы были исследованы процессы, происходящие при термической обработке пленок анодного оксида титана. Согласно данным термического анализа (рис. 4.3), процесс отжига происходит в три этапа: постепенная потеря массы при температурах 25-170 °С, резкое уменьшение массы при 170-370 °С, проходящее с выделением большого количества теплоты и слабое изменение массы при 370-1150 °С. На первом этапе отжига происходит испарение воды и частичное испарение этиленгликоля, что обуславливает незначительное уменьшение массы. С увеличением температуры отжига происходит резкая потеря массы, что предположительно соответствует последовательному разложению этиленгликоля и удалению образовавшихся продуктов окисления из пленки. Это предположение подтверждается наличием экзотермических эффектов, которые наблюдаются в данном интервале температур. С дальнейшим ростом температуры отжига не

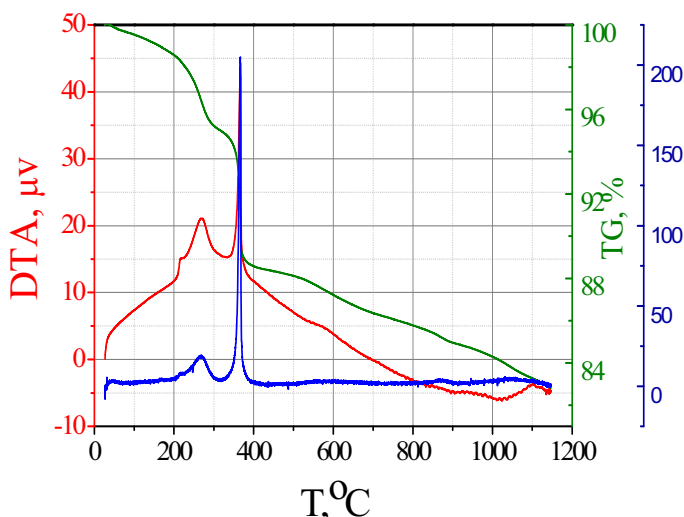


Рис. 4.3. Данные термического анализа

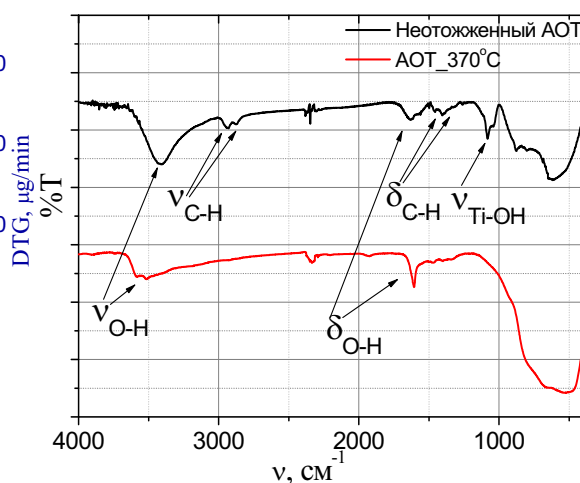


Рис. 4.4. Результаты ИК-спектроскопии

наблюдается значительных экзо- или эндотермических эффектов, а масса образца постепенно уменьшается. Это соответствует процессам роста кристаллитов, и удалению химически связанной воды из структуры анодного оксида титана.

Предположение об удалении этиленгликоля и продуктов его распада в интервале температур 200-370 °С подтверждается данными ИК-спектроскопии (рис. 4.4). В ИК-спектрах неотожженного образца наблюдаются колебания связей О-Н при 3500 см<sup>-1</sup> и 1600 см<sup>-1</sup>, С-Н при 1450 см<sup>-1</sup>, Ti-OH при 1100 см<sup>-1</sup> и Ti-O в титан-кислородных октаэдрах в диапазоне 1000-400 см<sup>-1</sup>. Наличие в спектре неотожженного образца полосы, соответствующей колебаниям титан-гидроксильных связей и невысокая относительная интенсивность колебаний Ti-O в диапазоне 1000-400 см<sup>-1</sup>, говорит о том, что в исходном образце оксид титана содержится в аморфном и частично гидратированном виде. В отожженном образце наблюдается целый ряд изменений. Во-первых, уменьшается интенсивность колебаний связей О-Н, что может говорить об уменьшении количества воды в образце, полностью пропадают колебания углерод-водородных связей и Ti-OH. Отсутствие колебаний связей С-Н подтверждает наше предположение относительно удаления из пленки этиленгликоля, поскольку колебания связей С-Н в нашем случае могут соответствовать только этиленгликолю. Увеличение интенсивности колебаний Ti-O в титан-кислородных октаэдрах наряду с исчезновением колебаний титан-гидроксильных связей, свидетельствует о том, что при 370°С происходит кристаллизация оксида титана и удаление гидроксильных групп.

Поскольку изначально в электролите находились фторид-ионы, нужно учитывать и тот факт, что в порах присутствует этиленгликоль, содержащий фторид-ионы. Для определения количества фторид-ионов в пленке нами был проведен рентгеноспектральный микроанализ, и было получено распределение содержания фтора по профилю пленки (рис. 4.5). Прослеживается заметная тенденция уменьшения количества фтора при движении вглубь

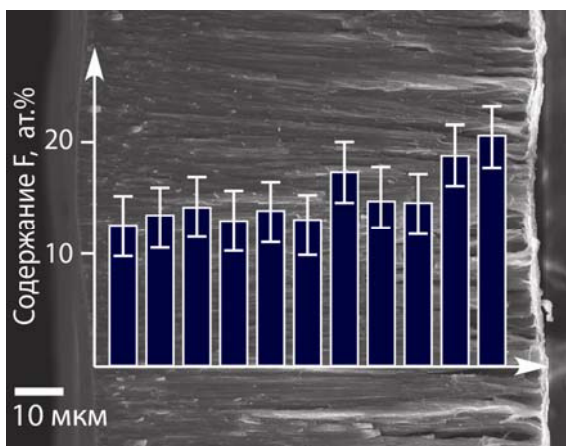


Рис. 4.5. Данные РСМА и РЭМ: распределение фтора по профилю пленки

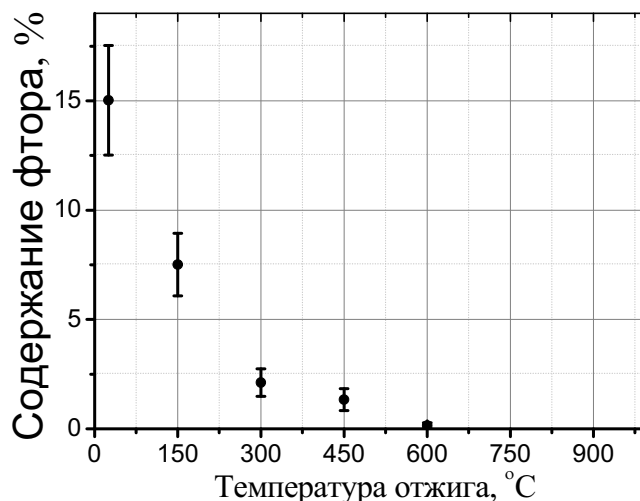


Рис. 4.6. Данные РСМА

пленки. Наибольшее содержание фтора наблюдается в той части пленки, которая непосредственно контактировала с этиленгликолевым электролитом. В дополнение к данным РСМА с неотожженного образца был проведен РСМА образцов, отожженных при различных температурах в интервале от 150 до 600 °С (рис. 4.6). Наблюдается зависимость содержания фтора в образце от температуры отжига, причем с ростом температуры уменьшается содержание фтора в образце. Наибольшая потеря фтора происходит в том же интервале температур, что и разложение, и удаление этиленгликоля из пленки. Но полное удаление

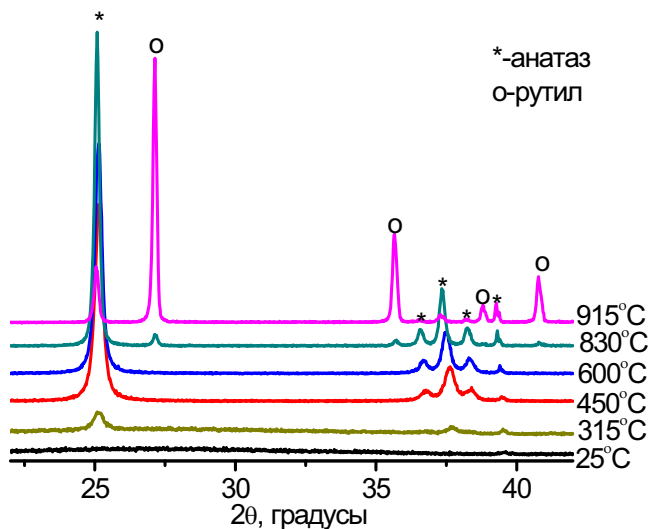


Рис. 4.7. Высокотемпературный РФА

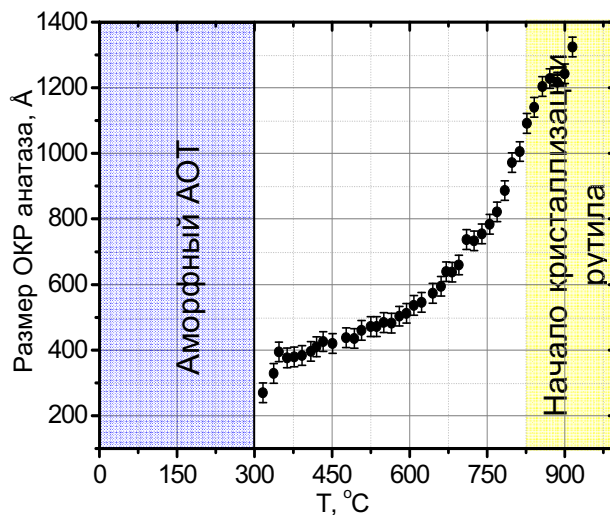


Рис. 4.8. Размер ОКР в зависимости от температуры

фтора происходит лишь при 600 °С, что говорит о том, что с этиленгликолем удаляется лишь часть фторид-ионов. Оставшийся фтор представляет из себя фторид-ионы, адсорбированные на поверхности пленки и внутри пор. Это хорошо согласуется с данными РСМА, то есть сначала удаляется электролит, содержащий фторид-ионы, с поверхности пленки и приповерхностных слоев, а затем, с увеличением температуры отжига, происходит потеря

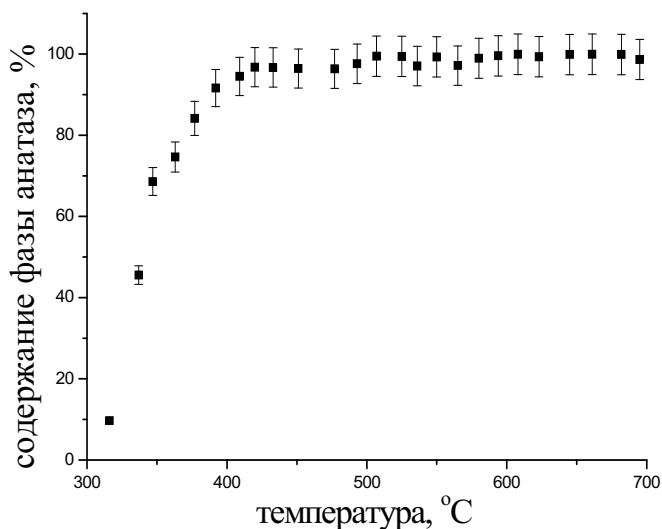


Рис. 4.9. Зависимость содержания фазы анатаза от времени

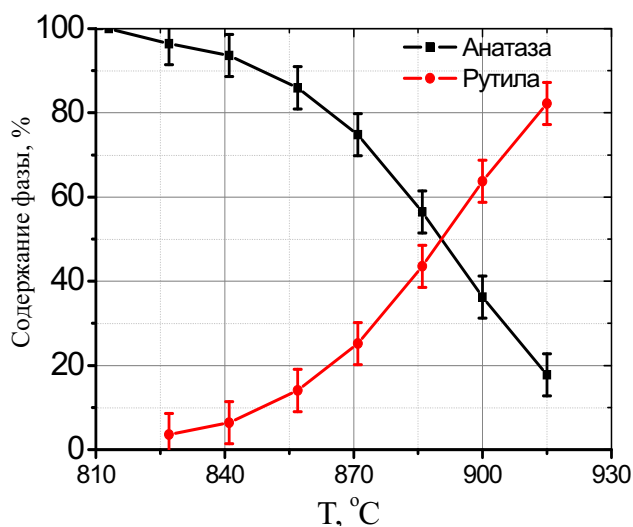


Рис. 4.10. Соотношение содержания фаз анатаза и рутила

оставшегося в глубинных слоях пленки фтора.

Процессы образования и эволюции кристаллических фаз, происходящие при отжиге пленок анодного оксида титана, были исследованы с помощью высокотемпературного рентгенофазового анализа. По данным РФА, полученный анодный оксид титана является рентгеноаморфным (рис.4.7). Его кристаллизация в фазу анатаза начинается при 300-310 °С, которая сохраняется вплоть до 915 °С. Процесс кристаллизации аморфной фазы в фазу анатаза заканчивается при 430-450 °С, а наиболее быстро процесс превращения аморфного оксида титана в кристаллический происходит в интервале 310-430 °С (рис. 4.9). Это хорошо согласуется с рассчитанными значениями ОКР: образование и рост кристаллитов наиболее быстро происходит в указанном интервале температур, и связано (рис.4.8) с экзотермичностью эффектов, происходящих на данном этапе отжига, т.е. окислением и удалением этиленгликоля из пленки. При дальнейшем нагревании происходит спекание образовавшихся частиц с образованием кристаллитов большего размера. Превращение фазы анатаза в рутил начинается при 825-830 °С, когда размер частиц анатаза достигает критических размеров, при этом содержание фазы рутила увеличивается с ростом

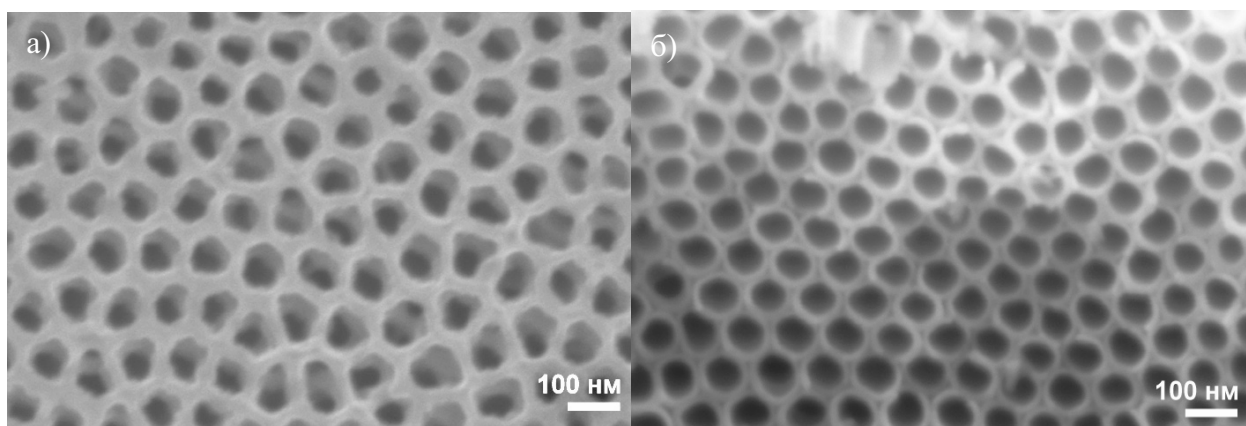
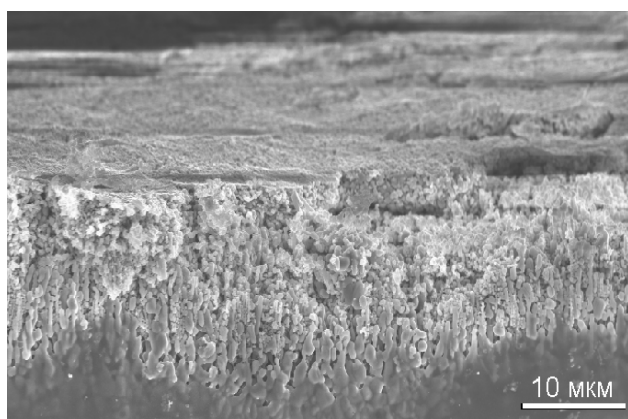


Рис. 4.11. Данные РЭМ. а) до отжига б) после отжига при 600 °С в) после отжига при 900 °С



температуры. Равенство содержания двух фаз наблюдается при 880-885 °С (рис. 4.10).

Говоря о термической стабильности микроструктуры пленок, мы опирались, в первую очередь, на результаты растровой электронной микроскопии (РЭМ) (рис.4.11) и расчет области когерентного рассеяния (ОКР) по формуле Дебая-Шеррера (рис. 4.8).

Можно утверждать, что разрушение пористой структуры начнется тогда, когда размер ОКР будет превышать расстояние между соседними порами, которое составляет в нашем случае  $75 \pm 10$  нм. Из данных РЭМ видно, что пористая структура является устойчивой и не разрушается вплоть до 600°С, что подтверждается и расчетом ОКР. При 600 °С размер ОКР составляет 55 нм, что не

превышает толщины стенок. В то же время отжиг при 900 °С в течение 3 часов приводит к полному разрушению пористой структуры и её спеканию, что также согласуется с рассчитанным значением ОКР, равным 124 нм, который значительно превышает толщину стенок пор.

### **4.3. Травление барьерного слоя анодного оксида титана**

Поскольку для применения пленок анодного оксида титана в качестве мембран необходимо решить проблему удаления барьерного слоя, то нами был проведен ряд экспериментов по травлению барьерного слоя парами HF. Образцы с разной продолжительностью травления были охарактеризованы методом РЭМ и нами были получены следующие микрофотографии (рис.4.12).

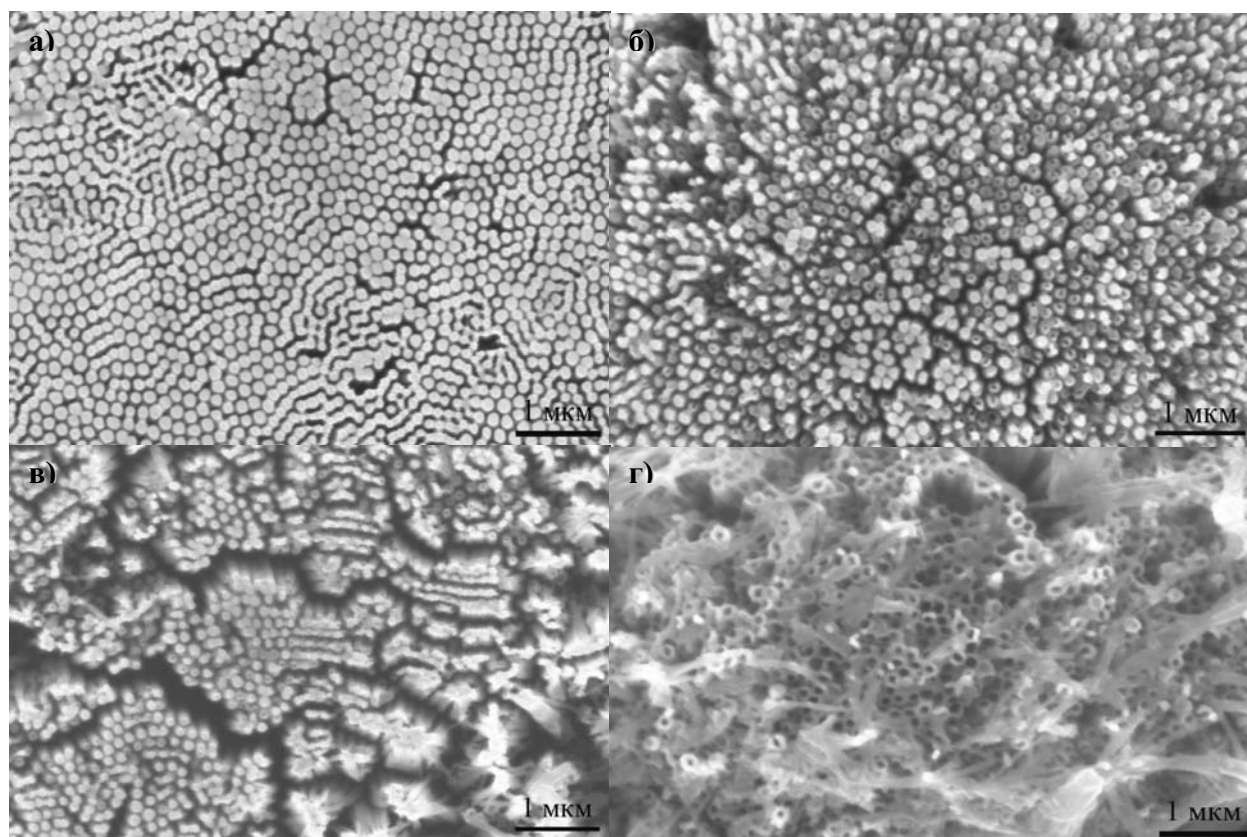


Рис. 4.12. Данные РЭМ с образцов, которые подвергались травлению в течение разных промежутков времени: а) 5 мин; б) 10 мин; в) 20 мин; г) 30 мин

Видно, что в образце, который подвергался травлению в течение 5 минут, не происходит удаления барьерного слоя и открытия концов пор, что, вероятно, связано с недостаточной продолжительностью травления. Полное удаление барьерного слоя происходит при травлении в течение 30 минут, и таким образом получают пленки, состоящие из трубок, открытых с обоих концов. Но нужно отметить, что гораздо при этом достаточно интенсивно происходит травление областей, которые находятся между порами. В результате этого процесса пленки анодного оксида титана становятся хрупкими и не способны выдержать давление жидкости. К сожалению, в данный момент найти причину этого явления не удалось, однако, возможно, что это происходит из-за наличия механических

напряжений в месте контакта двух пор, а, следовательно, эта область является более предпочтительной для растворения. Таким образом, для получения фотокаталитических мембран необходима оптимизация процедуры удаления барьерного слоя.

#### 4.4. Измерение фотокаталитических свойств анодного оксида титана

Для образца, отожженного при 370 °С в течение 3 часов, было проведено исследование фотокаталитических свойств на модельной реакции разложения метилового оранжевого. Так как полученные пленки оказались

слишком хрупкими, измерения проводились на суспензии порошкообразного образца в водном растворе красителя. Зависимость концентрации метилового оранжевого от времени окисления представлена на рисунке 4.13. Из графика видно, что с течением времени происходит линейное уменьшение концентрации метилоранжа, что говорит о том, что данная реакция является реакцией нулевого

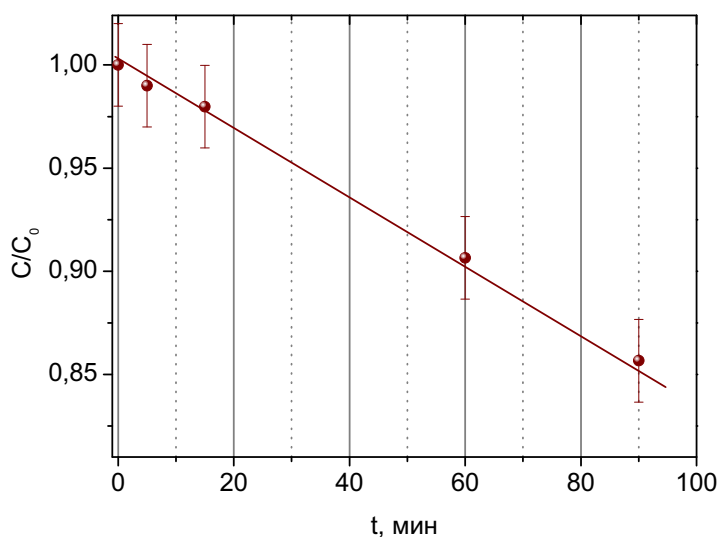


Рис. 4.13. Результаты измерения фотокаталитических свойств

порядка. Константа скорости реакции разложения метилового оранжевого составляет  $2,2 \cdot 10^{-2}$  мг/(л·с), и в течение 90 мин конверсия составляет лишь 85%. Эти значения константы скорости реакции и конверсии сравнительно невелики, так, на промышленно выпускаемом катализаторе Degussa P25, испытанном в таком же эксперименте, полное разложение метилового оранжевого протекает в течение 70 мин.

Невысокая активность полученного образца, вероятно, обусловлена несколькими факторами. Во-первых, как уже было сказано выше, при 370°С весь аморфный оксид титана еще не успевает полностью закристаллизоваться (содержание кристаллической фазы – 80%). Аморфный оксид титана практически не проявляет фотокаталитической активности из-за большого количества дефектов в структуре, на которых происходит рекомбинация носителей заряда. Во-вторых, при 370°С в образцах присутствует некоторое количество фтора, который также способствует рекомбинации носителей заряда. Фотокаталитическая активность анодного оксида титана может быть повышена путем отжига образцов при более высоких температурах, что будет способствовать удалению ионов фтора и более полной кристаллизации. Кроме того, полученные нами образцы анодного оксида титана не обладали большой площадью поверхности (расчетное значение удельной площади поверхности в приближении гексагонального упорядочения составляет  $4 \text{ м}^2/\text{г}$ ), что также отрицательно



влияет на проявление фотокаталитических свойств. Тем не менее, полученные данные говорят о том, что синтезированные в ходе данной работы пленки анодного оксида титана, могут служить прототипом для фотокаталитически активных мембран для очистки воды.

## 5. Выводы

1. По данным термического анализа и ИК-спектроскопии установлено, что при температуре 350°C происходит удаление из структуры этиленгликоля. По данным высокотемпературного РФА кристаллизация аморфного оксида титана в форме анатаза начинается при 300-310°C, переход анатаза в рутил при 825°C.
2. По данным РЭМ разрушение пористой структуры не происходит вплоть до 600°C, что хорошо согласуется с данными высокотемпературного РФА, согласно которым размер ОКР образца, отожженного при данной температуре, составляет 55 нм, что не превышает толщины стенок пор.
3. По данным РЭМ установлено, что полное удаление барьерного слоя происходит при травлении парами HF в течение 30 минут. Однако одновременно с удалением барьерного слоя происходит травление пленки по стенкам пор.
4. Установлено, что анодный оксид титана обладает фотокаталитической активностью, константа скорости фотокаталитической реакции разложения метилового оранжевого составляет  $2,2 \cdot 10^{-2}$  мг/(л·с). Сравнительно небольшое значение константы скорости реакции обусловлено содержанием аморфной фазы и примесью фторид-ионов, а также малой удельной площадью поверхности.

## 7. Список литературы

1. Rosquefelte X., Goubin F., Koo H.-J., Whangbo M.-H., Jovic S. Investigation of the Origin of the Empirical Relationship between Refractive Index and Density on the Basis of First Principles Calculation of the refractive Indices of Various TiO<sub>2</sub> Phases.// Inorg Chem., 2004, V. 43, P.2246-2251.
2. Diebold U. The surface science of titanium oxide.//Surface Science Reports, 2003, V. 48, P. 53-229.
3. Ranade M.R., Navrotsky A., Zhang H.Z., Banfield J.F., Elder S.H., Zaban A., Borse P.H., Kulkurni S.K., Doran S.G., Whitfield H.J. Energetics of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>.//Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA. 2002. V. 99, N. 9, P. 6476-6481.
4. Zhang H.Z., Banfield J.F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>.//Journal of Physical Chemistry B. 2000. V. 104, Iss.15, P. 3481-3487.
5. Ахметов Н. С., Общая и неорганическая химия, М. 2000, с. 581.
6. Турова Н. Я. Неорганическая химия в таблицах, М. 1997, с. 65.

7. Беленький М.А. Электроосаждение металлических покрытий, 1985.
8. R. Hahn, J.M. Macak and P. Schmuki. Rapid anodic growth of TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> nanotubes in fluoride free electrolytes // *Electrochemistry Communications*, 2007. V. 9, Iss. 5, P. 947-952.
9. Zwillig V., Aucouturier M., Darque-Ceretti E. Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach // *Electrochimica Acta*. 1999. vol. 44. p 921-929.
10. Ghicov A., Tsuchiya H., Macak J. M., Schmuki P. Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes // *Electrochemistry Communication*. 2005. vol. 7. p. 505–509.
11. Mack J. M., Tsuchiya H., Taveira L., Aldabergerova S., Schmuki P. Smooth anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes // *Angewanta Chemie International Edition*. 2005. vol .44 p. 2100 –2102.
12. Paulose M., Shankar K., Yoriya S., Prakasam H. E. Anodic Growth of Highly Ordered TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays to 134 μm in Length // *The Journal of Physical Chemistry*. 2006. P. 1-6.
13. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Химия, 1973. Т.1, с. 644.
14. M. Ando, T. Kobayashi, M. Haruta. *Catal. Today*, 36 (1991) 135-141.
15. Пармон В.Н. Фотокатализ: Вопросы терминологии // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии (Ред. К.И. Замараев, В.Н. Пармон). Новосибирск: Наука, 1991.С. 7-17.
16. Carp O., Huisman C.L., Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. // *Progress in Solid State Chemistry*. V. 32, P. 33-177.
17. Masao Kaneko, Ichiro Okura. *Photocatalysis: science and technology*. Springer-Verlad, Berlin, Okimura, Tokyo, 2002.
18. Linsebirger A.L., Lu G.Q., Yates J.T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces – principles, mechnisms, and selected results. // *Chemical Reviews*. 1995. V. 595, Iss. 3, P. 735-758.
19. Tanaka K., Capule M.F.V., Hisanaga T. Effect of cristallinity of TiO<sub>2</sub> on its photocatalytic action. // *Chemical Physics Letters*. 1991. V. 187, Iss. 1-2, P. 73-76.
20. Deng X.Y., Yue Y.H., Gao Z. Gas-phase photo-oxidation of organic compounds over nanosized TiO<sub>2</sub> photocatalysts by various preparations. // *Applied Catalysis B-Environmental*. 2002. V. 39, Iss.2, P. 135-147.



## 8. Список публикаций по теме

1. Булдаков Д.А., Петухов Д.И., Колесник И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., *Термическая стабильность пористых пленок анодного оксида титана*// **Российские нанотехнологии**, 2009, том 4, выпуск 5-6 июнь, с. 58-63.
2. Булдаков Д.А., Петухов Д.И., Колесник И.В., *Термическая стабильность пористых пленок анодного оксида титана*// **XV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008»**, апрель 2008, Москва.
3. Buldaikov D.A., Petukhov D.I., Kolesnik I.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., *Thermal stability of porous anodic titania films*// **E-MRS 2008 Fall Meeting**, September 2008, Warsaw (Poland).
4. Buldaikov D.A., Petukhov D.I., Kolesnik I.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., *Thermal stability of porous anodic titania films*// **MRS 2009 Spring Meeting**, April 2009, San Francisco (USA).
5. Булдаков Д.А., Петухов Д.И., Колесник И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., *Пленки анодного оксида титана как прототип мембран для фотокаталитической очистки воды*// **III Всероссийская конференция по наноматериалам (НАНО 2009)**, апрель 2009, Екатеринбург.
6. Булдаков Д.А., *Пленки анодного оксида титана как прототип мембран для фотокаталитической очистки воды*// **XIX Менделеевский конкурс студентов-химиков**, июнь-июль 2009, Санкт-Петербург.
7. Buldaikov D.A., Petukhov D.I., Kolesnik I.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., *Thermal stability of porous anodic titania films*// **1<sup>st</sup> Nano Today Conference**, August 2009, Singapore.