

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

Демиров Александр Павлович

Фотокаталитические материалы с разноуровневой пористостью на основе наночастиц и полых микросфер $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

2.6.17 – Материаловедение

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор
Блинков Игорь Викторович

Москва – 2023

Общая характеристика 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 $\text{H}_2\text{O} / \text{O}_2$ и $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_2^-$, 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 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 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 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 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 разработана научно-техническая основа создания объемных и пленочных материалов, модифицированных Ti, с пространственно

разделенными объемами 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 разноразмерной пористостью для повышения эффективности производства водорода из воды в фотоэлектрохимических ячейках»; грант РФФИ (№ 20-38-90166) «Поглощательная способность и фотоэлектрокаталитическая активность материала с градиентной разноразмерной пористостью для фотоэлектрохимического получения водорода».

Цель и задачи исследования

Целью работы является разработка научно-технических основ создания объемных и пленочных материалов с разноразмерной пористостью на основе пространственно разделенных объемов наночастиц и полых микросфер $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 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 разноразмерным распределением пор на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в виде объемных 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 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 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 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / водный раствор нитрата железа (III) / полиэтиленгликоль (ПЭГ) и режимов последующей термической обработки на структуру получаемых шликерно-обжиговым способом пленочных материалов на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 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 объемных и пленочных 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 объемами наночастиц и полых микросфер на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 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 – $4 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$), 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 разноразмерной пористостью на основе порошков гематита (Патент РФ № 2021106792 от 07.02.2022) и модифицирования пленки на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 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/дм³ (Протокол исследований №1/2023 от 22 марта 2023 г).

На защиту выносятся:

- разработанные научно-технические подходы создания объемных и пленочных материалов на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с разноразмерной 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 разноразмерной 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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении дано обоснование актуальности работы, приведена её общая характеристика, сформулированы цель и основные задачи исследования, изложены положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен литературный обзор по теме диссертации. Рассмотрены физико-химические основы способов получения водорода и очистки сточных вод, приведены характеристики эффективности применяемых методов. Показано, что одним из способов, отвечающих требованиям «зеленой» энергетики, является фотоэлектролиз воды.

Описаны физические и химические характеристики, которыми должны обладать материалы, используемые в качестве фотокатализаторов. Показано, что требования к фотокатализаторам и фотоанодам, касающиеся: положения уровней энергии потолка валентной зоны и дна зоны проводимости, поглощательной способности, концентрации и времени жизни носителей зарядов – схожи. Рассмотрены основные проблемы, не позволяющие достичь теоретических значений фототока, и способы изменения структуры и состава материала, направленные на устранение этих недостатков. Показано, что создание нанопористой структуры в материалах на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ увеличивает поглощение солнечного света, но при этом уменьшается площадь границы раздела с электролитом. С учётом проведённого анализа предложена структура фотокатализатора с разноуровневой пористостью, в которой со стороны потока солнечного света находятся нанопоры, повышающие адсорбцию солнечного света, а на границе раздела электролит–электрод субмикropоры, повышающие площадь реакционной поверхности. Рассмотрены методы получения объёмных и пленочных образцов с развитой поверхностью. Метод искрового плазменного спекания позволяет сохранить исходную морфологию частиц и обеспечить высокую пористость компакта за счёт быстрого припекания частиц, обусловленного выделением джоулева тепла в области контакта частиц. Это позволяет создать материал с пространственно распределёнными нано- и субмикropорами на основе ультрадисперсных порошков и полых микросфер $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Пленочные образцы со схожей архитектурой могут быть получены из суспензии, в составе которой будут полые микросферы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и железосодержащая соль, которая при термической обработке превратится в нанодисперсный оксид.

Предполагается, что использование полых микросфер для создания субмикropористости позволит не только увеличить площадь реакционной поверхности, но и обеспечить разделение носителей заряда за счёт снижающегося уровня дна зоны проводимости от границы электролит / стенка полый микросферы к границе стенка полый микросферы / закрытая пора. Это предположение основывается на том, что концентрация вакансий в области стенка полый микросферы / закрытая пора выше, чем на границе электролит / стенка полый микросферы.

Во второй главе представлена информация о методах получения и исследования разрабатываемых материалов. Так, нанопорошки (средний размер частицы 11 нм) и полые микросферы (средний размер сферы 971 нм при толщине стенки 300 нм), используемые для создания объёмных и пленочных материалов с разноуровневой пористостью, были получены из 10 % водных растворов нитрата железа методами химического соосаждения при

постоянном рН 10 и пиролиза ультразвуковых туманов при температуре в реакторе 1000 °С соответственно.

Структурные и морфологические исследования проводились методами рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Дифрей-401 и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронных микроскопах JEOL JSM-6700F и Vega Tescan 3. Удельная поверхность порошков оценивалась методом БЭТ на установке NOVA 600/800/BET.

Массивные образцы с разноуровневой пористостью были получены путем спекания двухслойно распределённых нано- и микропорошков:

- 1) в муфельной печи на воздухе при 900 °С в течение 15 минут (МП900);
- 2) методом горячего прессования в атмосфере технического вакуума при нагрузке 10 МПа, температуре 900 °С в течение 10 минут (ГП900);
- 3) методом искрового плазменного спекания (SPS) в диапазоне температур от 700 до 900 °С (температура измерялась термопарой на поверхности графитовой матрицы) в атмосфере технического вакуума при нагрузке 10 МПа в течение трёх минут.

Пористость полученных образцов измерялась методами гидростатического взвешивания и пикнометрического определения плотности.

Пленочные образцы получены путем распределения методом ракеля суспензии по поверхности токопроводящей подложки (стекло с токопроводящим слоем F:SnO₂(FTO)) размером 3 на 3 см и толщиной 2 мм и последующим отжигом при 400 °С в течение 30 минут со скоростью нагрева 2 °С/мин. Применялись суспензии составов: 1) полые микросферы α-Fe₂O₃ / водный раствор нитрата железа (III) и 2) полые микросферы α-Fe₂O₃ / водный раствор нитрата железа (III) / полиэтиленгликоль (ПЭГ). Концентрация Fe(NO₃)₃ в водном растворе составляла 5, 10 и 20 % (масс.). Содержание водного раствора в суспензии первого состава изменялось до 40 % (масс.), а при использовании суспензии второго состава содержание раствора нитрата изменялось от 60 до 70 % (масс.) при изменении содержания ПЭГ от 5 до 15 % (масс.).

Моделирование процесса модифицирования поверхности полученных образцов на основе α-Fe₂O₃ ионами Ti в диапазоне энергий от 1 до 50 кэВ осуществлялось в программе SRIM (Stop and Range of Ions in Matter).

Экспериментальное модифицирование поверхности образцов проводилось: стационарным потоком ионов титана с энергиями 1,4 – 2 кэВ, формирующихся вакуумной электрической дугой (I=120А, U=0,7 – 1 кВ); импульсно дуговым разрядом с частотой от 3 до 10 Гц, длительностью импульсов тока (I=270 А) от 128 до 500 микросекунд и ускоряющим напряжением 35 кВ; с использованием импульсного потока

высокоэнергетических электронов, воздействующих на предварительно нанесенный на модифицируемый материал слой титана толщиной от 70 до 700 нм (количество импульсов от 3 до 300, частота 1 Гц, плотность тока в импульсе 5 А/см^2 , плотность энергии в импульсе $0,15 \text{ Дж/см}^2$).

Концентрационные профили распределения элементов после модифицирования для пленочных образцов с разноуровневой пористостью получены с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на установке VersaProbell, ULVAC-PHI. Ионное травление поверхности проводилось ионами Ar^+ при энергии ионов 2 кэВ, растре 2 на 2 мм², скорости травления порядка 6 нм/мин.

Оптические свойства образцов исследовались путем измерений коэффициентов диффузного отражения и диффузного пропускания методом фотометрии КДОиП на спектрофотометре Cary-5000 UV-VIS-NIR с приставкой UMA в аккредитованной межкафедральной учебно-испытательной лаборатории полупроводниковых материалов и диэлектриков «Монокристаллы и заготовки на их основе» в диапазоне длин волн от 200 до 2000 нм.

Исследование электрохимических и фотоэлектрохимических свойств проводилось в специально изготовленной из фторопласта трехэлектродной ячейке. Использовался электрод сравнения Ag/AgCl (3.5M KCl) и графитовый противоэлектрод. Освещение осуществлялось симулятором солнечного света Newport (AM 1.5, мощность излучения – 100 мВт/см^2). Вольтамперные и потенциостатические кривые в темноте и на свету снимались с помощью потенциостата-гальваностата P-45X («Electrochemical Instruments»).

Фотокаталитическая 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. Облучение осуществлялось LED-лампой с пиком интенсивности излучения в области 450 нм и мощностью 100 Вт (9500 лм). Расстояние от осветителя до реактора составляло 15 см.

В третьей главе представлены данные аттестации порошков, используемых для изготовления объёмных и пленочных материалов с разноуровневой пористостью; результаты исследования морфологии, структуры, элементного и фазового состава объёмных и пленочных материалов. Установлены закономерности между способами получения и характеристиками материала.

Фазовый состав полученных порошков одинаков – дифракционные линии на дифрактограмме (рис. 1(а)) соответствуют $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Средний размер наночастиц составил

11 нм и совпадал с ОКР. Средний размер полых микросфер был получен путем обсчета СЭМ-изображений и составил 975 нм, при этом ОКР и средний размер частиц, являющихся наноструктурной составляющей полых сферы (видны на рисунке 1(б)), составили 191 и 135 нм соответственно.

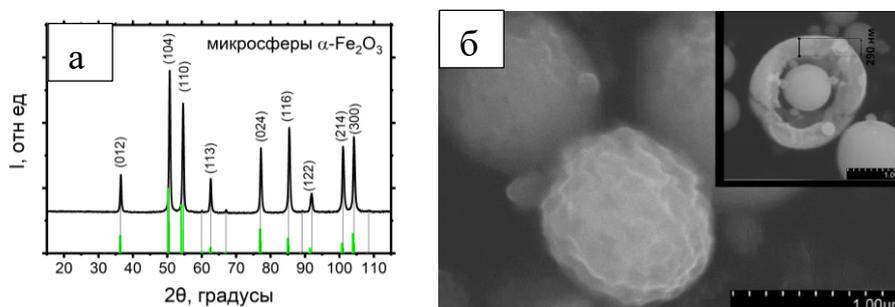


Рисунок 1 – Типичная дифрактограмма получаемых nano- и микропорошков (а) и внешний вид полых микросфер (б)

Исследовано влияние температуры и метода спекания порошков $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ различной дисперсности на морфологию и структуру получаемого компакта. СЭМ-изображения поверхности излома послойно расположенных и спеченных nano- и микропорошков приведены на рисунках 2 и 3. Образцы, полученные методами МП900, ГП900 и SPS700, имеют схожую структуру – в объеме нанопорошка между частицами имеются «шейки» (рис. 2 (а, б, в)), а в объеме микросфер они отсутствуют (рис. 3 (а, б, в)). Температура изотермической выдержки в методе SPS оказывает значительное влияние на микроструктуру материала. В объёме исходного нанопорошка при 750 °С заметно увеличение размера наночастиц до ~ 200 нм и образование «шеек» с сохранением пористой структуры (рис. 2г), в объеме микросфер образовались перешейки, сохранилась пористость и исходная морфология частиц. Увеличение температуры спекания до 800 и 900 °С в методе SPS приводит к существенному укрупнению и снижению пористости в объёме, изначально заполненном наночастицами (рис. 2 (д, е)), и потере сферичности полых микросфер (рис. 3(д, е)).

Описанные изменения в образцах материала, полученных методом SPS, связаны с повышением локальных температур в области контакта частиц, вызванным увеличением электропроводности порошка при повышении температуры спекания. Вероятность образования плазмы в области контакта частиц, определяющей эффективность спекания при SPS методе, зависит от электропроводности спекаемого порошка и наблюдается в диапазоне её значений от 10^{-9} до 10^{-5} Ом/см. Для гематита такая электропроводность в атмосфере технического вакуума характерна при температурах свыше 700 °С.

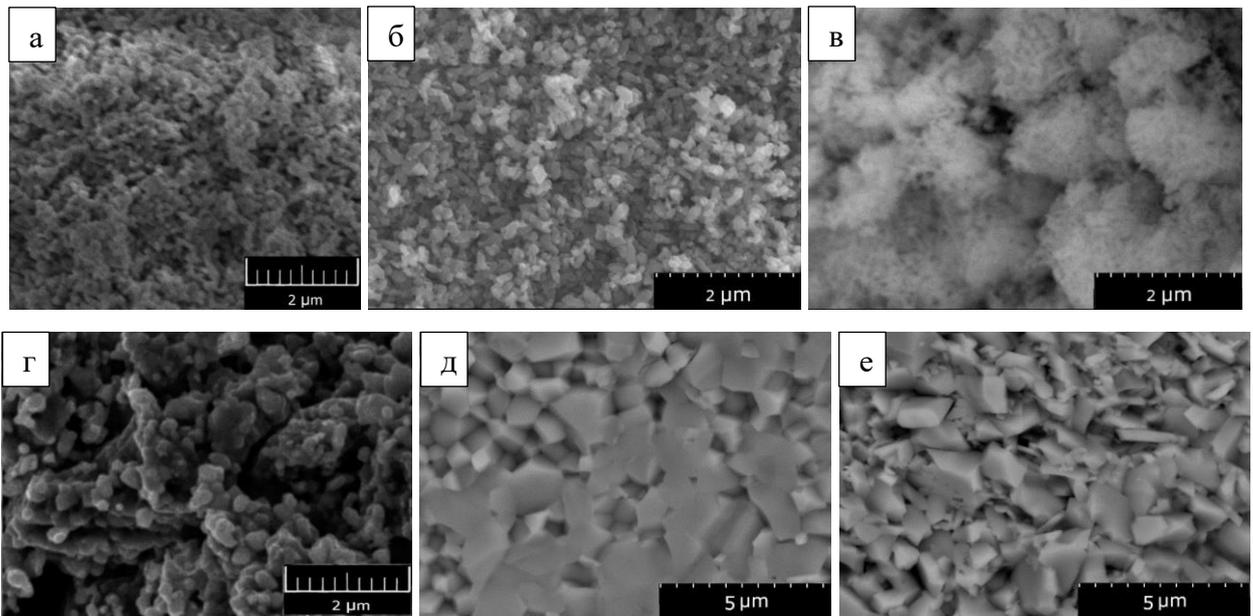


Рисунок 2 – СЭМ-изображение излома исходного объёма наночастиц для различных методов спекания: МП900 (а), ГП900 (б), SPS700 (в), SPS750 (г), SPS800 (д), SPS900 (е)

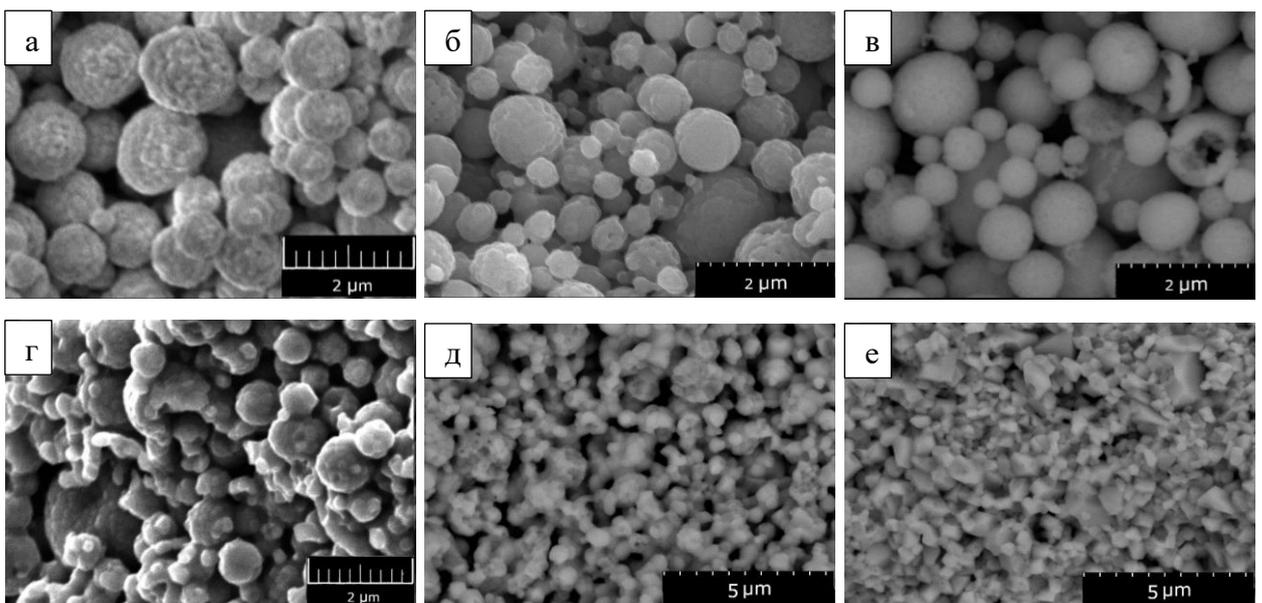
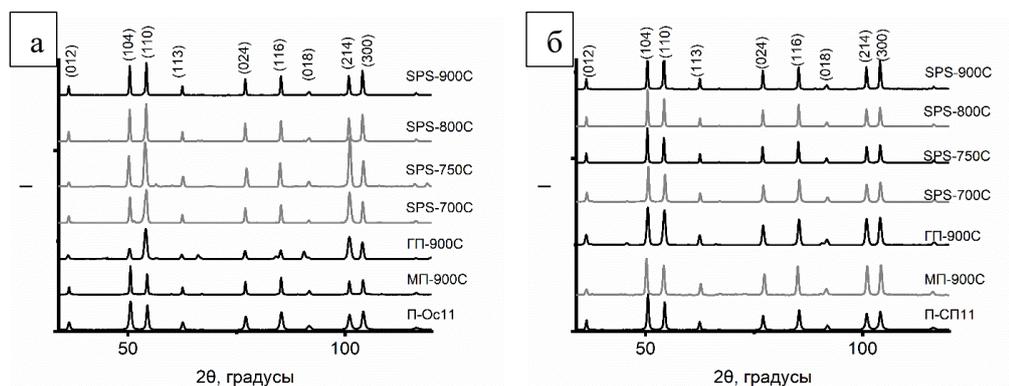


Рисунок 3 – СЭМ-изображение излома исходного объёма микронных порошков для различных методов спекания: МП900 (а), ГП900 (б), SPS700 (в), SPS750 (г), SPS800 (д), SPS900 (е)

Фазовый состав исходных порошков и спеченных компактов совпадает, что подтверждается дифрактограммами (рис. 4).



а – объём нанопорошка, б – объём микропорошка

Рисунок 4 – Дифрактограммы порошков (П-Ос и П-СП) и спеченных образцов

Исследования общей ($P_{общ}$) и открытой ($P_{откр}$) пористости (рис. 5 и 6) показали, что $P_{общ}$ образцов, полученных методами МП900, ГП900 и SPS700, составляла около 50 %. Увеличение температуры в SPS методе до 900 °С приводит к почти линейному падению общей пористости образца до значений около 17 %.

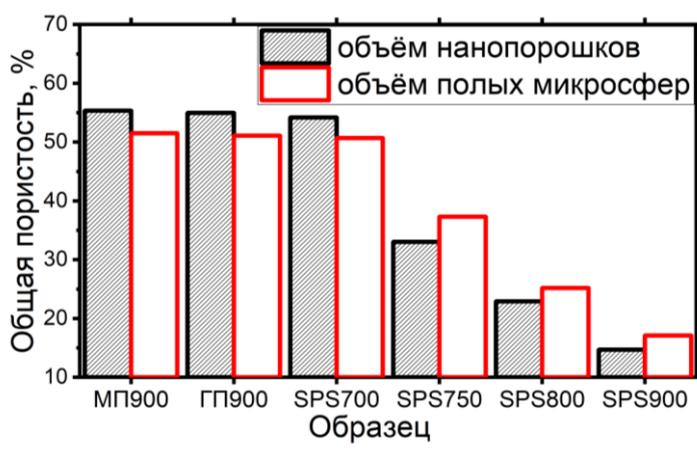


Рисунок 5 – Значения $P_{общ}$ для образцов, полученных в муфельной печи при температуре 900 °С, методом горячего прессования при температуре 900 °С, методом искрового плазменного спекания при температурах 700, 750, 800, 900 °С

$P_{откр}$ для образцов, полученных методом SPS при температурах изотермической выдержки от 700 до 800 °С, снижается линейно от ~ 30 до ~ 10 % (рис. 6).

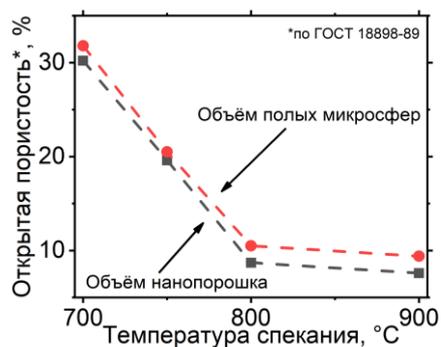


Рисунок 6 – Значения открытой пористости образцов, полученных методом SPS при 700–900 °C

Средний размер пор в объёме наночастиц составляет порядка 25 нм, а в объёме микропорошков – 415 нм (рис. 7).

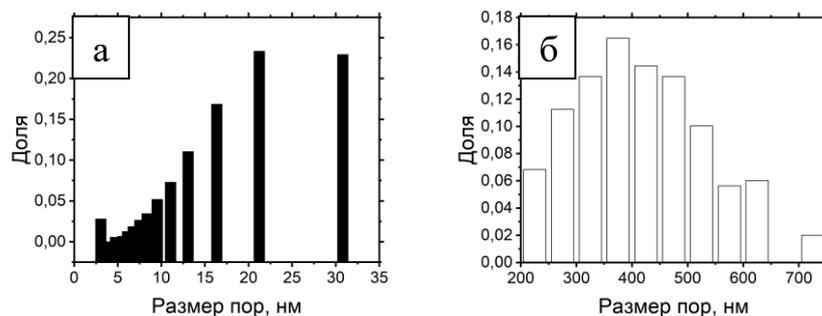
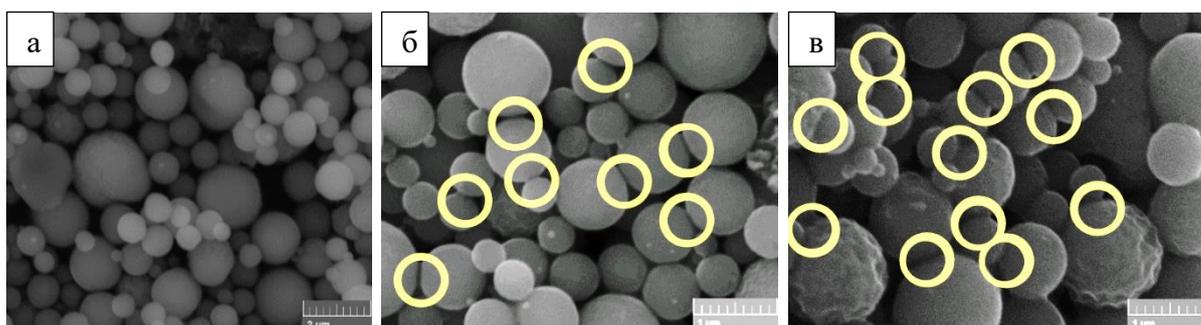


Рисунок 7 – Распределение пор по размеру в объёмах nano- (а) и микропорошков для образца SPS 750

Из проведенных исследований следует, что получение объемных $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фотокатализаторов с пространственно разделенными наночастицами и полыми микросферами может быть реализовано методом SPS при температуре изотермической выдержки 750 °C. Данный режим позволяет сохранить исходную морфологию консолидируемых порошков, обеспечивает развитую поверхность за счёт наличия открытой пористости и достаточную для фотокатализатора конструкционную прочность.

Наряду с объёмными материалами для фотокаталитических процессов широкое распространение получили плёнки. В связи с этим в работе были проведены исследования по созданию таких материалов с разноуровневой пористостью шликерно-обжиговым методом. Было исследовано влияние состава суспензии на структуру полученных пленок. При использовании суспензии без полиэтиленгликоля (ПЭГ) содержание водного раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в суспензии составляло 40 % (масс.), что обеспечивает её достаточную вязкость для равномерного распределения по поверхности методом ракеля. Концентрация (С)

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в водном растворе изменялась от 5 до 20 % (масс.). Раствор нитрата железа в составе суспензии используется в качестве связующего, необходимого для образования «шеек» между микрочастицами и адгезионного наноструктурного слоя на поверхности токопроводящей подложки. Использовались следующие режимы термической обработки суспензии: одностадийный отжиг распределенной по поверхности подложки суспензии и цикл – пропитка отожженной пленки с повторным отжигом (пропитка – отжиг). При $\text{C} \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 20 % (масс.) (серия 20) методом одностадийного отжига были получены пленки с ярковыраженными «шейками» (выделены на фото), соединяющими полые микросферы (рис. 8 в). При меньших концентрациях наблюдалось малое число перешейков (рис. 8 а). Для суспензии с $\text{C} \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 10 % (масс.) (серия 10) после двух циклов пропитка – отжиг была получена серия образцов, в которых когезия верхнего слоя пленки обеспечивается «шейками» меньшего размера (рис. 8 б) в сравнении с пленкой серии 20. Средняя толщина получаемых пленок составляла 4 мкм (рис. 10 а)



а – $\text{C} (\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = 5, 10$ % (масс.), б – $\text{C} (\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = 10$ % (масс.) (2 цикла пропитка – отжиг), в – $\text{C} (\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = 20$ % (масс.)

Рисунок 8 – Изменение структуры пленки при увеличении концентрации $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в водном растворе при использовании суспензии без ПЭГ

Добавление 5 % (масс.) ПЭГ (серия ПЭГ 5) в суспензию и увеличение содержания 20 % водного раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ до 60 % (масс.) позволяет получить пленку необходимой структуры (рис. 9а) толщиной порядка 2 мкм (рис. 10б). Дальнейшее увеличение содержания ПЭГ и раствора нитрата железа до 10 и 65 % (масс.) соответственно приводит к образованию микротрещин и вскрытию подложки (рис. 9 б), а увеличение до 15 и 70 % (масс.) влечет за собой разрушение полых микросфер (рис. 9в). Описанное влияние увеличения содержания водного раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в суспензии на морфологию пленки связано с возникающими макро напряжениями в процессе цепочки фазовых превращений от водного раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ до $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, которые приводят к вскрытию подложки и разрушению полых микросфер. Снижение толщины пленки при добавлении ПЭГ

обусловлено меньшим содержанием микропорошка в распределяемой по поверхности суспензии.

Также следует отметить, что пленки серии ПЭГ 5 имеют равномерно распределенный по поверхности подложки нанопористый слой (рис. 10б), в то время как в пленках, полученных из суспензий без ПЭГ, наночастицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ преимущественно располагаются в области контакта подложки и полых микронных частиц, обеспечивая адгезию между FTO (F:SnO_2) и пленкой на основе полых микросфер. Преимущественный рост наноструктурной фазы в этих областях обусловлен меньшей энергией, затрачиваемой на образование поверхности зародыша новой фазы, поскольку проводящий слой на поверхности стеклянной подложки из оксида олова характеризуется высокой смачиваемостью водным раствором нитрата железа (краевой угол смачивания $\sim 40^\circ$).

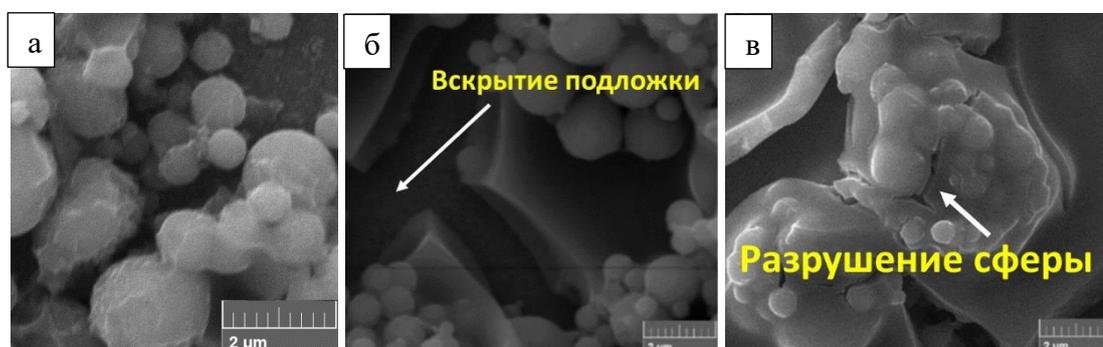


Рисунок 9 – Изменение морфологии поверхности пленки при увеличении содержания ПЭГ до 5 (а), 10 (б), 15 (в) % (масс.) и раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ до 60 (а), 65 (б), 70 (в) % (масс.)

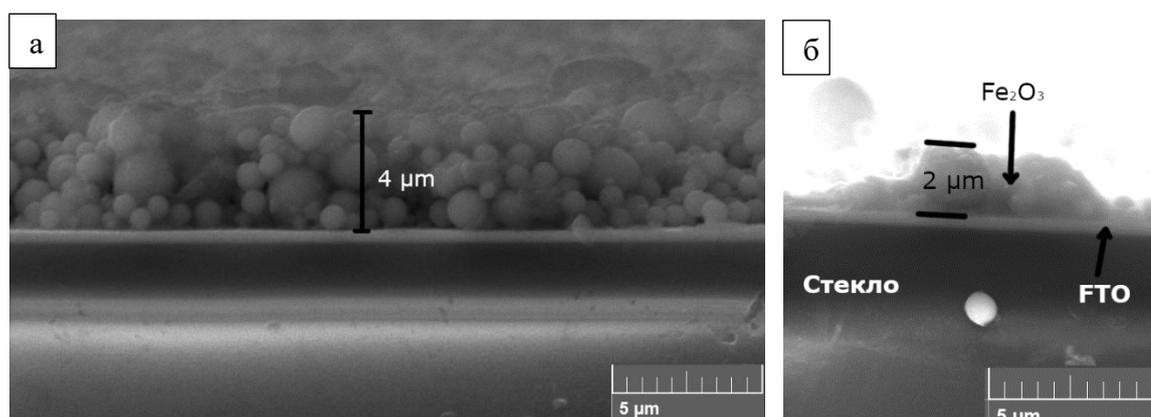


Рисунок 10 – СЭМ-изображение излома пленки серии 20 (а) и ПЭГ 5 (б)

Дифракционные пики, наблюдаемые на дифрактограмме для пленок, полученных путем отжига распределенной по поверхности токопроводящей подложки суспензии с и без ПЭГ (рис. 11), соответствуют фазам $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и SnO_2 .

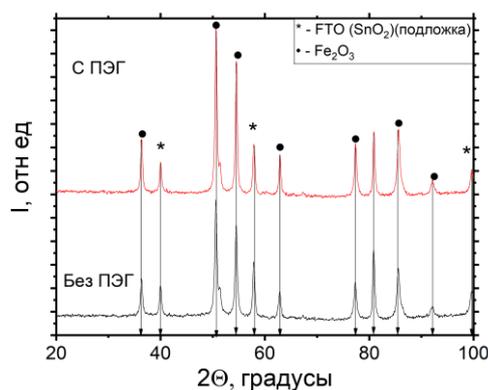


Рисунок 11 – Дифрактограмма для пленок, полученных путем отжига распределенной по поверхности токопроводящей подложки суспензии с (ПЭГ 5) и без ПЭГ (Серия 20)

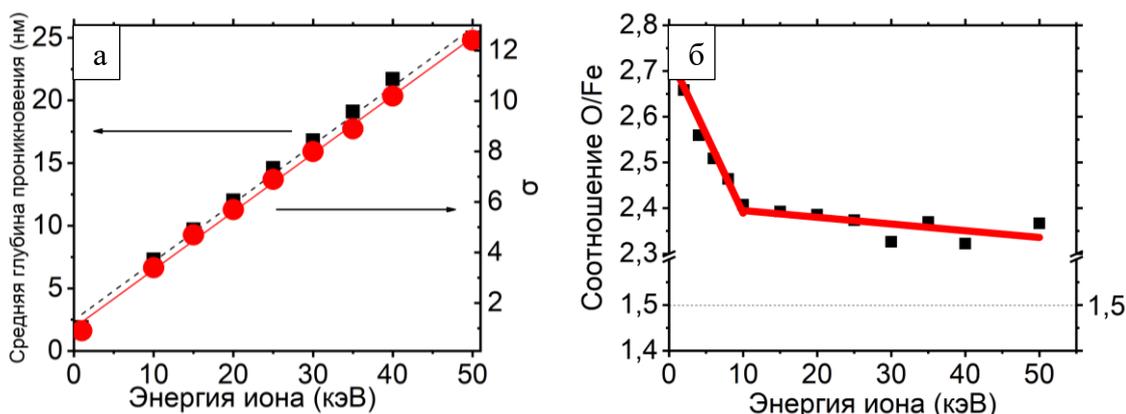
Механизм образования пленки из суспензий можно разделить на 2 стадии. На первой в распределенной по поверхности подложки суспензии жидкая фаза располагается на поверхности субстрата и местах контакта микронных частиц. Её наличие в области контакта обусловлено смачиваемостью гематита раствором нитрата железа. На второй стадии при термическом воздействии из суспензии испаряется вода в результате чего образуется пересыщенный раствор нитрата железа, что приводит к росту островков $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ на поверхности подложки и «шеек» в точке контакта микросфер. При температуре свыше $350\text{ }^\circ\text{C}$ выделившийся дигидроксонитрат железа разлагается с образованием $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

В главе 4 рассмотрены процессы структуро- и фазообразования в объёмных и пленочных материалах на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, протекающие при их модифицировании ионами Ti и под воздействием высокоэнергетического потока электронов.

Для выявления возможных механизмов изменения фазового состава в приповерхностных слоях материала в программной среде SRIM был смоделирован процесс модифицирования поверхности $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ионами Ti (рис. 12). Результаты расчётов показали, что в диапазоне энергий ионов титана от 1 до 2 кэВ вероятно восстановление приповерхностных слоёв гематита за счет преимущественного распыления атомов кислорода (рис. 12 б). В результате этого в приповерхностном слое материала вероятно нахождение Ti, Fe, которые при температурах, характерных для ионно-плазменного метода модифицирования поверхности ($300 - 500\text{ }^\circ\text{C}$), могут взаимодействовать с Fe_2O_3 , образуя сложные оксиды.

Экспериментально установлено, что после модифицирования порошкового материала, полученного методом SPS при $750\text{ }^\circ\text{C}$, ионами титана с энергией около 2 кэВ его пористость не изменяется. Рентгенофазовый анализ подтвердил наличие в объёмном образце шпинели Fe_2TiO_4 (рис. 13). Распределение Ti в модифицированном образце,

характеризующееся коэффициентом вариации $\sim 27\%$, позволяет говорить о его относительной равномерности.



а – зависимость средней глубины проникновения и среднеквадратичного отклонения от энергии иона титана, б – зависимость соотношения количества распрыснутых атомов кислорода и железа от энергии иона титана

Рисунок 12 – Результаты моделирования процесса модифицирования поверхности $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ионами титана

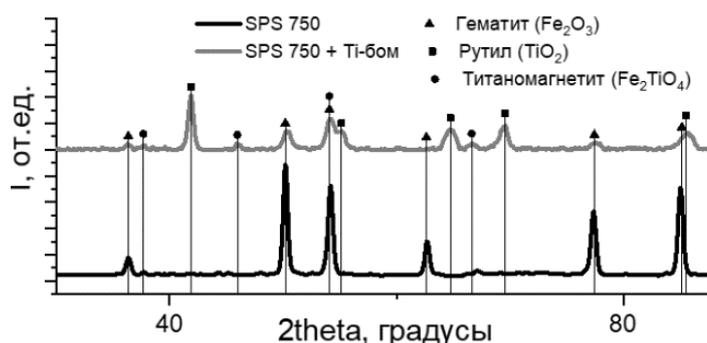


Рисунок 13 – Дифрактограммы образца SPS 750 до и после модифицирования ионами Ti с энергий порядка 2 кэВ

После модифицирования пленочных образцов серии ПЭГ (5) с использованием стационарного ионно-плазменного потока происходит разрушение пленки на основе гематита. Вероятной причиной является большая разница коэффициентов линейного термического расширения (КЛТР) стекла ($5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) и пленки ($7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), приводящая к возникновению высоких термических напряжений в процессе нагрева образцов при модифицировании и последующем их охлаждении.

В связи с этим было исследовано влияние на микроструктуру и состав пленочных материалов двух методов модифицирования, снижающих термическую нагрузку на композицию подложка / пленка: воздействием импульсного ионно-плазменного потока Ti и потока высокоэнергетических электронов, облучающих предварительно нанесенный методом магнетронного напыления слой Ti на пленку $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Концентрация титана для двух используемых методов в модифицированном слое составила 0,5 и 1,7 % (ат.), а коэффициенты вариации его содержания 2,3 и 16 %. Способ введения титана в пленку оказывает влияние на вид его распределения в приповерхностных слоях пленки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 14). При импульсном ионно-плазменном воздействии потока ионов Ti формируется субслой с максимумом концентрации Ti на глубине 15 нм (при моделировании данного процесса получено значение 19 нм), а при использовании метода модифицирования с помощью потока ускоренных электронов концентрация титана в модифицированном слое снижается от поверхности экспоненциально. Это связано с тем, что во втором методе распределение титана определяется исключительно процессами диффузии от поверхности при разогреве образцов электронным пучком. В первом же методе глубина проникновения ионов Ti определяется количеством соударений с атомами $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, после которого энергия иона снижается до значений энергии связи атомов в пленке.

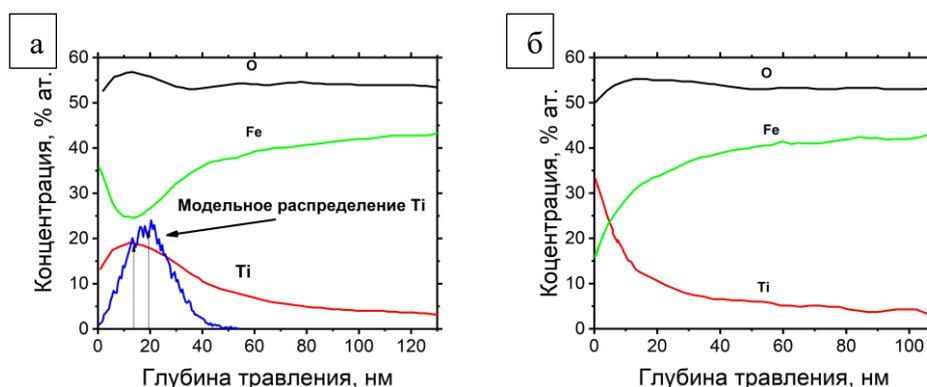


Рисунок 14 – Концентрационные профили образцов, модифицированных методами 1(а) и 2(б)

В главе 5 представлены результаты исследования взаимосвязи между структурой, элементным, фазовым составами разработанных объёмных и пленочных материалов с разноразмерной пористостью и их оптическими и фото-электрокаталитическими свойствами.

Объёмные образцы, полученные методом искрового плазменного спекания при температуре 750 °С, до и после модифицирования ионами титана имеют коэффициент поглощения порядка 99,5 и 99 % в видимом диапазоне длин волн, что видно из диффузных спектров отражения (рис. 15).

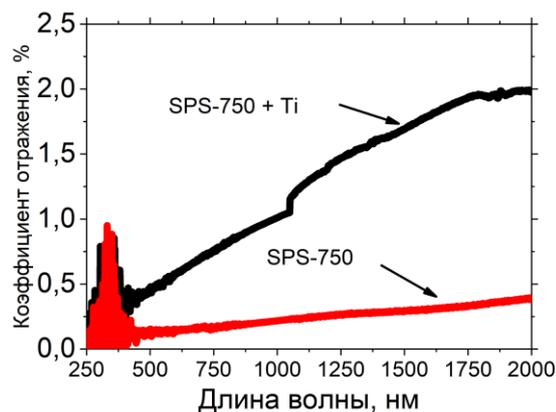


Рисунок 15 – Диффузные спектры отражения для объемного образца до и после модифицирования

Способ введения титана в плёнку на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ оказывает разное влияние на их оптические свойства (рис. 16). Модифицирование с использованием импульсного ионно-плазменного потока увеличивает коэффициент поглощения, а обработка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с предварительно созданным слоем Ti электронным пучком – снижает. Это связано с различным распределением титана в приповерхностных слоях, приводящем 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 обработке импульсным потоком ионов. Адсорбционные пики соответствуют указанным d-d переходам (${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}({}^4\text{D})$; ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}$, ${}^4\text{A}_1({}^4\text{G})$; ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{G})$) и двойному переходу (${}^6\text{A}_1 + {}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) + {}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$). Для ПЭГ (5) адсорбционные пики при 352, 415 и 507 нм более отчетливо заметны, чем для серии 20. Это связано с наличием слоя из наночастиц в пленках ПЭГ(5), для которых характерны указанные выше пики. Пик при ~ 700 нм, наблюдаемый в пленках обеих серий, характерен для полых микросфер $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

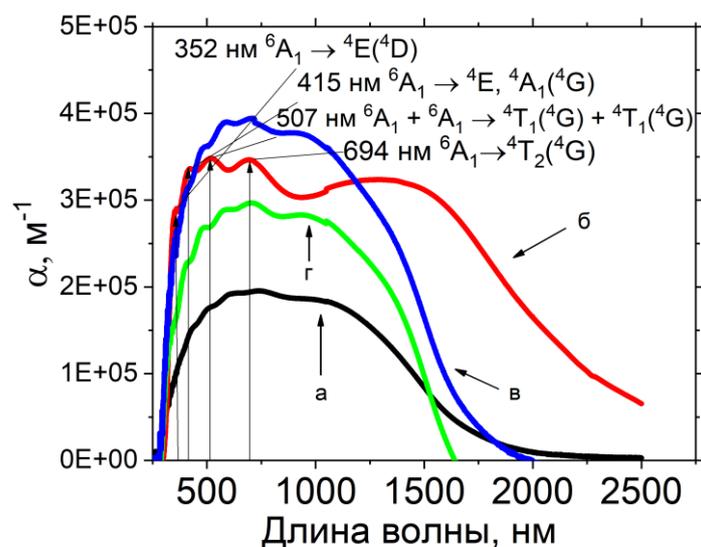


Рисунок 16 – Зависимость коэффициента поглощения от длины волны для пленок серии 20 (а), ПЭГ(5) (б), ПЭГ (5), модифицированной Ti импульсным методом (в) и ПЭГ (5), модифицированной Ti с использованием электронного пучка (г)

При изучении электрохимического и фотокаталитического поведения объёмных образцов, полученных методом SPS при 750 °С, до и после модифицирования ионами титана установлено, что модифицирование Ti приводит к увеличению плотности тока с 0,2 до 2 мА/см² при 1 В (отн. Ag/AgCl) и снижению потенциала начала анодной реакции до 0,7 В (отн. Ag/AgCl). Это говорит о положительном влиянии модифицирования на электрокаталитические свойства материала (рис. 17). 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 (рис. 18). При освещении имеет место 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 не модифицированного и модифицированного образцов соответственно. Увеличение плотности тока на порядок после модифицирования связывается с образованием в приповерхностных слоях фазы Fe₂TiO₄, обладающей большей концентрацией носителей заряда, а большая плотность фототока (изменение плотности тока при освещении) может быть связана с большим временем жизни фотогенерированных носителей заряда в данной фазе.

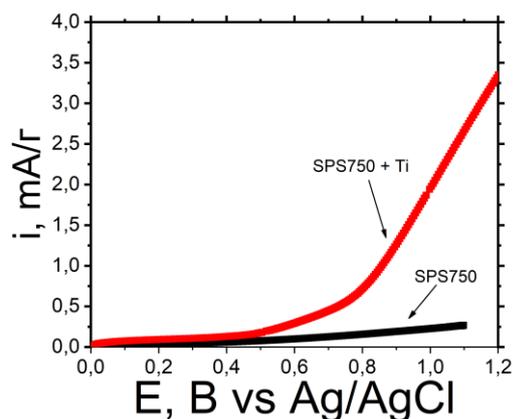


Рисунок 17 – Вольтамперные кривые, снятые для модифицированного и немодифицированного объёмных образцов в темноте

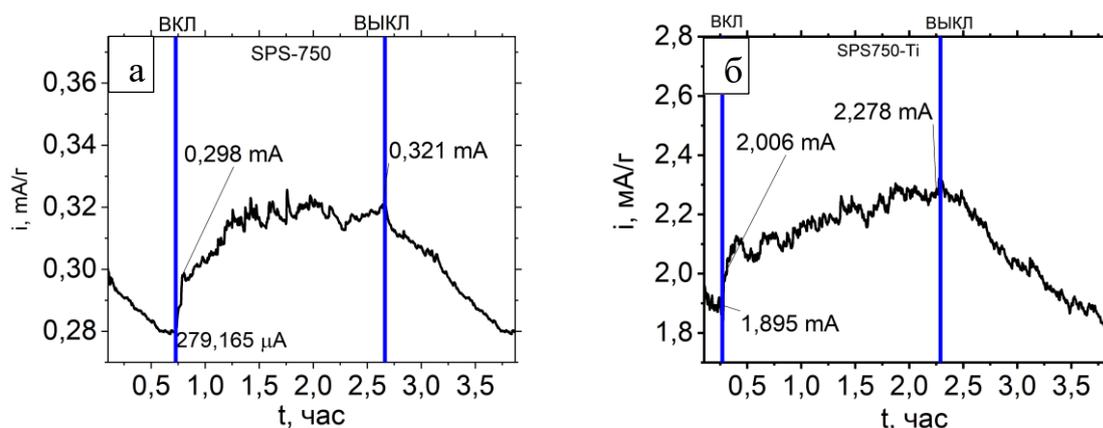


Рисунок 18 – Потенциостатические кривые для массивных образцов до (а) и после (б) модифицирования ионами титана с энергией 2 кэВ

Исследования фотокаталитических свойств показывают, что при использовании массивного фотокатализатора константа скорости реакции (r) возрастает на 2 порядка с $2,8 \cdot 10^{-4}$ до 0,023 и 0,030 мин^{-1} для немодифицированного и модифицированного образца соответственно. При этом после двух часов реакции степень обесцвечивания раствора составляет 95 и 99 % (рис. 19).

Исследование электрохимического поведения пленочных образцов показывает, что пленка на основе полых микросфер $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет меньший потенциал начала анодной реакции ($E_{\text{нач}}$) относительно типичных (1,1 – 1,2 В (отн. Ag/AgCl)), что говорит о повышенных электрокаталитических свойствах материала. Так для пленок серии 20 $E_{\text{нач}} = 0,97$ В (рис. 20а), а для пленок серии ПЭГ (5) $E_{\text{нач}} = 0,87$ В (рис. 20б). Модифицирование Ti рассмотренными методами снижает $E_{\text{нач}}$ до 0,7 В (рис. 20в).

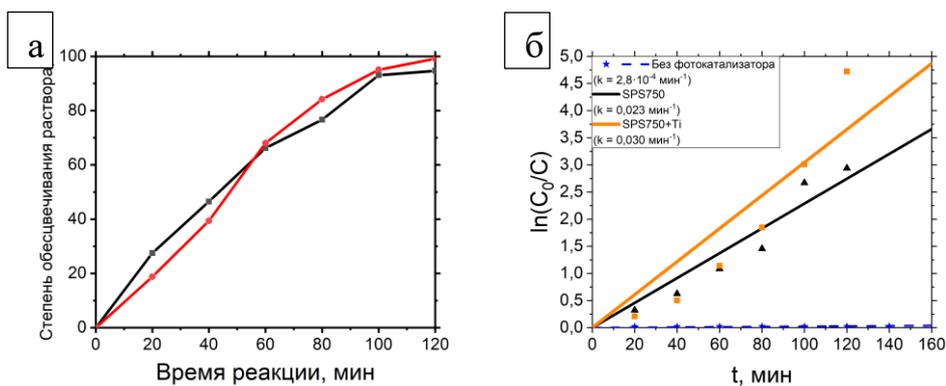


Рисунок 19 – Степень обесцвечивания водного раствора МС в процессе фотокаталитической реакции его разложения в присутствии модифицированного Тi и немодифицированного объёмного образца (а) и кинетическая кривая в координатах первого порядка (б)

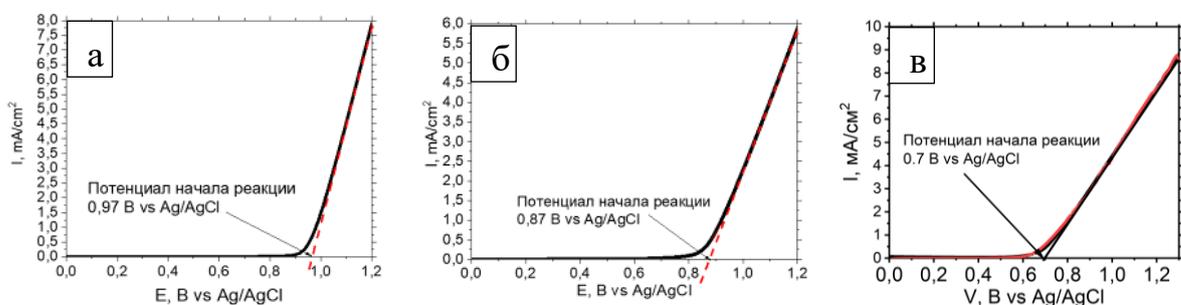


Рисунок 20 – Кривые циклической вольтамперограммы для пленочных образцов серий 20 (а) и ПЭГ 5 (б) и ПЭГ 5, модифицированных Тi (в)

Падение потенциала разомкнутой цепи (ΔV_{pc}), свидетельствующее о генерации электронно-дырочных пар при воздействии солнечного света, для серий 20 и ПЭГ 5 составило 168 и 239 мВ (рис. 21) соответственно при типичных значениях 120 мВ. Наибольшее ΔV_{pc} для образцов серии ПЭГ 5 обусловлено большим поглощением света в видимом диапазоне относительно серии 20 при меньшей толщине пленки и, следовательно, большей фотогенерации неосновных носителей заряда на границе полупроводник/электролит. Способ модифицирования титаном пленки ПЭГ 5 оказывает существенное влияние на ΔV_{pc} . Так, при импульсно дуговом модифицировании титаном ΔV_{pc} слабо изменяется и составляет 235 мВ, а при обработке предварительно напылённого слоя титана электронным пучком ΔV_{pc} снижается до 20 мВ. Это различие связывается с разным фазовым составом модифицированного слоя. При использовании первого метода формируется сложный оксид с большим содержанием железа, а при применении второго – на основе TiO_2 . Потенциал дна валентной зоны для TiO_2 ниже, чем у $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, таким образом диффузия фотогенерированных дырок в данном случае будет затруднена.

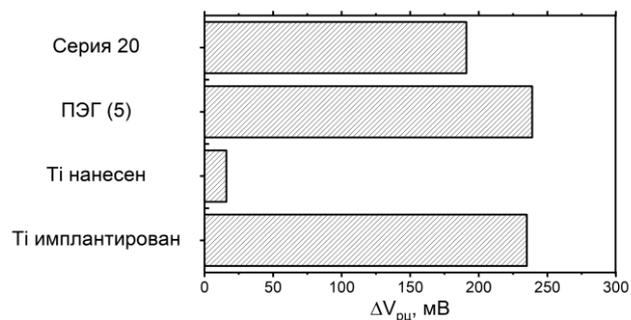


Рисунок 21 – Изменение потенциала разомкнутой цепи при освещении пленочных образцов

Пленочные образцы демонстрируют нетипичное фотоэлектрохимическое поведение при потенциалах выше $E_{нач}$. Так, при потенциале 0,5 В (отн. Ag/AgCl) (ниже $E_{нач}$) при освещении плотность тока возрастает скачкообразно, а затем снижается. Соответствующее уменьшение связано с низкой скоростью анодной реакции (рис. 22а). Такое поведение демонстрирует большинство фотоанодов.

Для потенциостатических кривых, снятых при 1 В (отн. Ag/AgCl) (больше $E_{нач}$) при периодическом включении/выключении солнечного света, плотность тока продолжала возрастать при длительном освещении. Для определения причин такого поведения были проведены восьмичасовые испытания при данном потенциале, из которых первые 4 часа пленочные образцы освещались, а после источник солнечного света отключался (рис. 22б). В течение времени освещения образцов серии ПЭГ 5 значение плотности тока увеличилось с 0,5 до 1,9 мА/см². При импульсном дуговом модифицировании титаном нетипичное поведение сохраняется – плотность тока увеличивается с 3,8 до 4,5 мА/см². Серия образцов, в которых титан вводился вторым методом, демонстрирует типичное поведение – при освещении плотность тока резко возрастает с 3,8 до 4 мА/см², а при выключении довольно быстро снижается (рис. 22в).

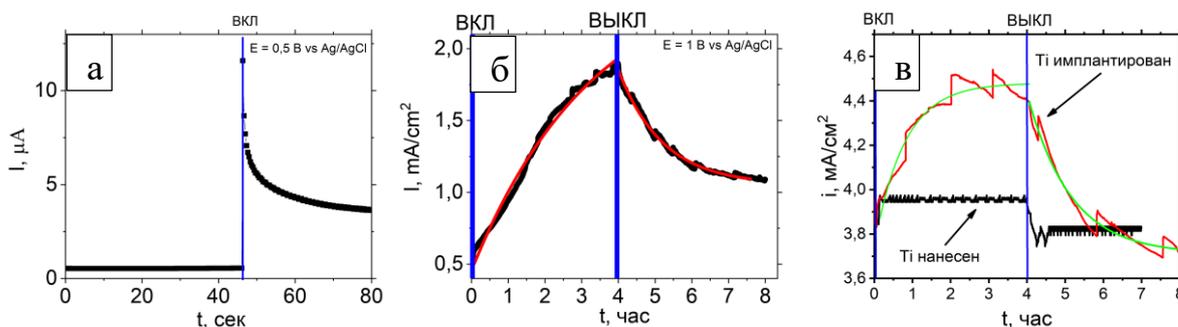
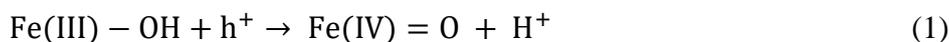


Рисунок 22 – Хроноамперометрические кривые при 0,5 В (а) и 1 В (б,в) отн. Ag/AgCl, снятые в темноте и при освещении, для пленок ПЭГ 5 до (а,б) и после модифицирования

(в)

Можно выделить несколько участков потенциостатической кривой (рис. 22 б). В начальный момент включения источника света плотность тока резко увеличивается на 100 мкА/см^2 при исследовании пленок серий ПЭГ 5, что можно связать с непосредственно фотоэффектом. Данное резкое увеличение, как правило, обусловлено переносом заряда лиганд-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 результатом генерации дырок второго типа, обусловленного переносами заряда ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ и ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2$, что может приводить к реакции (1):



Полые микросферы, имея большую концентрацию кислородных вакансий на внутренней поверхности (граница закрытая пора/стенка микросферы), обуславливают снижение уровня дна зоны проводимости и, следовательно, повышают эффективность разделения заряда. Таким образом, фотогенерированные электроны стекаются на заднюю стенку частицы и не попадают в «ловушку», что повышает вероятность протекания реакции (1).

Части потенциостатической кривой, полученные при длительном освещении и после отключения источника солнечного света (рис.24б), могут быть описаны уравнением (2):

$$i = a \cdot \exp(-t/b) + i_0, \quad (2)$$

где a , b , i_0 – подбираемые коэффициенты

i – плотность фототока, мА/см^2

t – время, сек

Параметры приближения полученных зависимостей приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Параметры приближения полученных зависимостей, снятых 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	$8 \cdot 10^{-3}$
ПЭГ 5 Ti имплантирован	4,48	-0,73	2853	$1 \cdot 10^{-2}$

Таблица 2. Параметры приближения полученных зависимостей 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	$1 \cdot 10^{-3}$
ПЭГ 5 Ti имплантирован	3,71	2,5	4051	$1 \cdot 10^{-3}$

Основываясь на предположении, что увеличение плотности тока после 1 минуты освещения связано исключительно с образованием Fe (IV), ускоряющим 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) \leftrightarrow Fe (IV). Тогда значения имеют следующий физический смысл: $(i - i_0)$ – эквивалент начальной концентрации Fe (IV); a – эквивалент конечной концентрации Fe (IV); $1/b$ – эквивалент константы скорости реакции (k). Тогда k Fe (III) \rightarrow Fe (IV) для немодифицированных пленок равен $8 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$, а обратной – $2 \cdot 10^{-4}$. Эта разница может быть связана с большей энергией активации реакции Fe (IV) \rightarrow Fe (III) по сравнению с реакцией Fe (III) \rightarrow Fe (IV). При модифицировании методом имплантации k для Fe (III) \rightarrow Fe (IV) незначительно увеличивается до $3,5 \cdot 10^{-4}$.

Исследования реакции фотокаталитического разложения МС (рис. 25) демонстрируют, что γ для всех образцов изменяется незначительно от 0,014 до 0,020 мин⁻¹ при γ без фотокатализатора $2,8 \cdot 10^{-4}$ мин⁻¹. Степень обесцвечивания раствора после 140 мин реакции варьируется в диапазоне от 87 до 95 %.

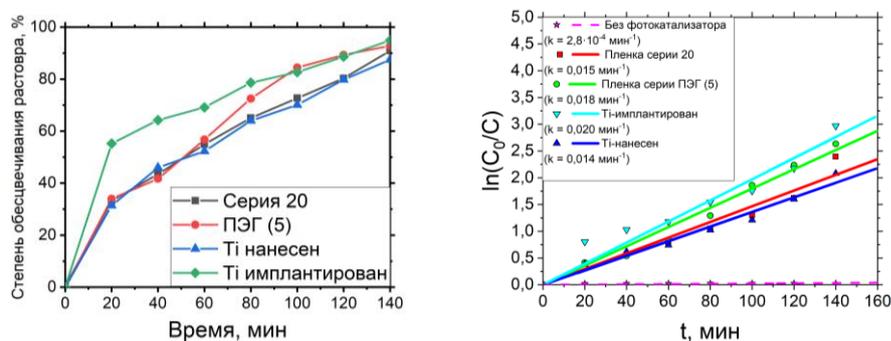


Рисунок 25 – Степень обесцвечивания водного раствора МС в процессе фотокаталитической реакции его разложения в присутствии пленочных образцов (а) и кинетическая кривая в координатах первого порядка (б)

Выводы

1. Установлены режим и способ спекания двухслойно распределенных нанопорошков и полых микросфер $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 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 КCl) с $0,022$ мА/г до $0,272$ мА/г, что обусловлено повышением концентрации носителей заряда и формированием структуры $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{TiO}_4/\text{TiO}_2$, увеличивающей эффективность разделения носителей заряда.

3. Выявлено влияние состава исходной суспензии полые микросферы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / водный раствор нитрата железа (III) / полиэтиленгликоль (ПЭГ) и режимов последующей термической обработки на структуру получаемых шликерно-обжиговым способом пленочных материалов на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с двухуровневой нано- и субмикropористостью, определяемое вязкостью дисперсионной среды и смачиваемостью ею гематита и поверхности подложки.

4. Разработанный пленочный материал с двухуровневой нано- и субмикropористостью на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 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 КCl)) 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 3.5M KCl) наблюдается рост плотности тока с 0,6 до 1,9 мА/см², 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/см².

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/дм³.

Список опубликованных работ в журналах из перечня ВАК, WoS и Scopus:

1. Production of Powdered α -Fe₂O₃ with Multilevel Gradient Porosity / **Demirov A.P.**, Blinkov I.V., Kuznetsov D.V. et al. // Russ. J. Non-ferrous Metals. 2021– V. 62. P. 602–610.

2. Ti-doping of hematite by ion implantation method / **Demirov A P**, Blinkov I V, Sedegov A S et al. // Journal of Physics: Conference Series. 2020. – V 1713. – I. 1. – P. 012013.

3. Ti-doping of hematite films with multilayered particle size distribution by magnetron sputtering / **A P Demirov**, V S Sergevnin and A O Volkhonskii // J. Phys.: Conf. Ser. – 2021. – V. 1954. – I. 1. – P. 012006

4. Фотокаталитические свойства пленочных пористых материалов на основе полых микросфер α -Fe₂O₃ / **А.П. Демиров**, И.В. Блинков, Д.С. Белов, Н.С. Козлова, Е.В. Забелина, В.М. Касимова, В.Г. Костишин // Неорг. мат. – 2023. – Т. 59. – № 3. – С. 1–13.

Патент на изобретение:

5. Способ получения материала с разноуровневой пористостью на основе порошков гематита (Патент РФ № 2765971, дата государственной регистрации 07.02.2022)

Тезисы докладов на конференции входящих в РИНЦ:

6. **Демиров А.П.**, Блинков И.В., Аникин В.Н., Юдин А.Г. Получение материала с градиентной разноуровневой пористостью методом горячего прессования порошков Fe₂O₃ различной дисперсности // Сборник материалов Пятого междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии” (Москва, 30 октября – 1 ноября 2019 г.). – Москва, 2019.

7. **Демиров А.П.**, Блинков И.В., Черногор А. В., Кузнецов Д. В., Куриченко В. Л., Колесников Е.А., Седегов А.С. Модифицирование титаном порошкового материала Fe_2O_3 методом катодно-ионной бомбардировки // Сборник докладов XVII-я Международной научно-технической конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Москва, 20-12 октября 2020 г). – Москва, 2020.

8. **Демиров А.П.**, Блинков И.В., Колесников Е.А., Седегов А.С1, Кусков К.В. Влияние методов спекания на морфологию и пористость материала с градиентной разноуровневой пористостью на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ // Сборник материалов Шестого междисциплинарного научного форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 23– 27 ноября 2020 г). – Москва, 2020.

Другие тезисы докладов:

9. **Демиров А.П.**, Сергевнин В.С., Волхонский А.О. Модифицирование титаном пленок на основе порошков Fe_2O_3 различной дисперсности // Материалы 15-ой Международной конференция «Плёнки и Покрытия - 2021» (Санкт-Петербург, 18 – 20 мая 2021 г.) – Санкт-Петербург, 2021.

10. **Demirov A.P.**, Sergevinin V.S., Chernogor A.V., Belov D.S. Blinkov I.V. Photocatalytic behavior of films based on hollow hematite microspheres // Abstract book of 11th Edition of International Conference on Catalysis, Chemical Engineering and Technology (Tokyo, Japan, 16 – 17 May 2022) – Tokyo, 2022.