

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ НАНОСТЕРЖНЕЙ ДИОКСИДА ТИТАНА

© Т. М. Сериков¹, Н. Х. Ибраев¹, Т. М. Иванова², С. В. Савилов^{2,3}

¹ Карагандинский университет им. академика Е. А. Букетова,
10026, Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская, д. 28

² Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 31

³ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1
E-mail: serikov-timur@mail.ru

Поступила в Редакцию 26 апреля 2020 г.
После доработки 14 декабря 2020 г.
Принята к публикации 18 февраля 2021 г.

В работе представлены результаты исследования пленок из наностержней TiO₂, полученных в различных условиях гидротермального синтеза. С повышением температуры гидротермального синтеза при продолжительности синтеза 24 ч происходит сначала рост, а затем убывание длины и изменение диаметра получаемых наностержней TiO₂. Доказано, что наилучшей фотокаталитической активностью обладает пленка TiO₂, состоящая из наностержней, характеризующихся длиной и диаметром 4100 и 100 нм соответственно, полученная при температуре 180°C. Данный эффект связан преимущественно с высокой удельной площадью поверхности образцов.

Ключевые слова: диоксид титана; наностержни; фотодеградация красителя; удельная площадь поверхности

DOI: 10.31857/S0044461821040034

Наноматериалы на основе TiO₂ благодаря своим полупроводниковым свойствам, низкой токсичности, химической стабильности и невысокой стоимости широко исследуются в качестве эффективных фотокатализаторов для очистки сточных вод от токсичных загрязнителей, расщепления воды в целях получения газообразного водорода, сенсibilизированных красителем солнечных ячеек [1–3].

При использовании пленок, образованных наночастицами TiO₂, в которых электронный транспорт осуществляется преимущественно по поверхности наночастиц, в процессе их термической обработки и спекания могут появляться поверхностные дефекты, что приводит к увеличению рекомбинационных процессов. Для уменьшения потерь и предотвращения возможных рекомбинационных процессов при переходе носителей заряда с одной частицы на другую перспективно использовать наноструктуры с

1D-транспортом электронов [4], такие как нанотрубки [5], наностержни [6] и нанонити [7] TiO₂. Из числа наноструктур наностержни диоксида титана (НС TiO₂) обладают возможностью контроля морфологии и высокой степенью упорядоченности в зависимости от использованного метода синтеза. Наиболее доступным и относительно простым методом получения наностержней TiO₂ является гидротермальный, посредством которого можно получать массивы монокристаллических наностержней TiO₂ с модификацией рутила на стеклянных подложках с проводящим слоем оксида олова, допированного фтором (FTO).

Длительность синтеза и термическая обработка наностержней TiO₂, полученных гидротермальным синтезом, могут влиять на фотокаталитическую активность полученных пленок. Высокая температура термической обработки позволяет увеличить размер кристаллов, тем самым снижая количество поверх-

ностных дефектов материала, что благоприятствует понижению скорости рекомбинации электронных пар и способствует высокой фотокаталитической активности. Сообщалось, что с увеличением температуры отжига наностержней от 400 до 800°C их фотокаталитическая активность увеличивалась, несмотря на то что удельная площадь поверхности уменьшалась [8]. При различной продолжительности гидротермального синтеза длина образовавшихся наностержней варьировалась в интервале 0.28–1.8 мкм, что оказывало существенное влияние на их фотоэлектрохимические свойства, причем пленка толщиной 1.8 мкм демонстрировала наилучшую фотокаталитическую активность [9]. Методом гидротермального синтеза были получены наностержни TiO_2 , длина которых достигала 9.8 мкм, но из-за низкой способности переноса электронов и подвижности носителей заряда пленки показывали низкую фотокаталитическую активность [10], хотя активная площадь их поверхности увеличивалась. Исследовано влияние условий синтеза на геометрию получаемых наностержней [11]. Описано влияние температуры гидротермального синтеза наностержней TiO_2 на деградацию анионных (конго красный, сириус красный) и катионных (родамин В, малахитовый зеленый) красителей. Установлено, что низкая скорость рекомбинации и эффективное разделение заряда, обеспечивающие лучшую фотокаталитическую производительность, получены для пленки TiO_2 , приготовленной при 140°C [12].

До настоящего времени четкой закономерности между геометрией наностержней, удельной площадью поверхности и температурой гидротермального синтеза, а также влиянием условий синтеза на фотокаталитическую активность не выявлено.

Цель работы — изучение влияния условий гидротермального синтеза на фотокаталитическую активность пленок, образованных наностержнями диоксида титана.

Экспериментальная часть

Наноструктурированные пленки на основе наностержней TiO_2 получали в автоклаве из нержавеющей стали с фторопластовой вставкой. Во фторопластовую вставку объемом 50 мл заливали раствор, содержащий 15 мл деионизованной воды, 15 мл HCl (36.5%, кат. № 320331, Sigma-Aldrich) и 0.25 мл бутилата титана $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ (97%, кат. № 244112, Sigma-Aldrich). Наностержни TiO_2 синтезировали на FTO-подложках (7 Ом·см⁻², кат. № 735167, Sigma-Aldrich), предварительно очищенных обработкой ультразвуком в смеси деионизованной воды, ацетона и 2-пропано-

ла (объемное соотношение 1:1:1) в течение 30 мин. Затем подготовленные FTO-подложки помещали в автоклав проводящей стороной вниз. Температурную обработку проводили в конвективной печи (8.2/1100, SNOL). Для получения пленок с различной морфологией варьировали температуру печи и длительность синтеза в интервале 100–200°C и 6–24 ч соответственно. Полученные образцы промывали деионизованной водой и сушили при комнатной температуре. Затем образцы прокаливали при температуре 500°C в течение 2 ч на воздухе.

Определение фазового состава образцов проводили с помощью картин дифракции рентгеновских лучей, полученных на приборе с использованием автоматического порошкового дифрактометра STOE STADI-P (STOE & Cie GmbH), излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ в геометрии Брэгга–Брентано в диапазоне углов 2θ 5–80°, выдержка 5 с, шаг 0.02°. Рентгенограммы анализировали с помощью базы порошковых данных PDF-2, а также штатного пакета программ WinXPow.

Изображения поверхности образцов получены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) (MIRA 3LMU, Tescan). Напряжение на ускоряющем электроде составляло 20 кэВ. Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на приборе JEOL JEM 2100 F-Cs, снабженном анализатором спектров энергетических электронных потерь и корректором сферической абберации. Методика приготовления образца для анализа включала диспергирование навески образца (1 мг) в воде при воздействии ультразвука в течение 15 мин, после чего каплю полученной суспензии наносили на медную сетку (№ 01800, PELCO® TEM).

Спектрофотометрические измерения осуществляли на автоматическом сканирующем спектрофотометре Solar CM 2203 (Solar) в диапазоне длин волн 250–800 нм со спектральным разрешением 0.5 нм. По спектрам поглощения наностержней TiO_2 с помощью преобразования Кубелки–Мунка оценивали ширину запрещенной зоны полученных образцов TiO_2 по формуле

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R},$$

где R — измеряемый коэффициент диффузного отражения.

Значение ширины запрещенной зоны определяли как точку пересечения линейных участков на графике зависимости $\sqrt{F(h\nu)^2 \cdot 10}$ от энергии фотона $h\nu$. Для определения площади поверхности пленок из наностержней диоксида титана по спектрам поглощения

красителя определяли концентрацию адсорбированных молекул по формуле

$$c = \frac{N_A c' V}{S} (1 - D_2/D_1),$$

где N_A — постоянная Авогадро, c' — концентрация молекул красителя в растворе, V — объем раствора, S — площадь адсорбента, D_1 и D_2 — оптические плотности раствора до и после сорбции.

Для исследования фотокаталитической активности пленок были измерены величины фотоиндуцированного тока и фотодеградация красителя метиленового голубого.

Фототок наноструктур с освещаемой площади в 1 см^2 измеряли при постоянном потенциале 0 В с использованием потенциостата (Р-20ХВ, ООО «Элинс») по стандартной трехэлектродной схеме. В качестве рабочего электрода использовались наностержни TiO_2 . Вспомогательным электродом служила платиновая фольга, в качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный электрод. Измерения проводили в электролите 0.1 М NaOH в специально изготовленной фотоэлектрохимической ячейке с кварцевым окном. При регистрации фототока пленки диоксида титана облучали светом ксеноновой лампы мощностью $45 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$.

Фотоактивность пленок, образованных наностержнями TiO_2 , оценивали в реакции фотодеградации водного раствора красителя метиленового голубого. Пластины размером $1 \times 2 \text{ см}$ вертикально опускали в кварцевый реактор, содержащий 50 мл раствора метиленового голубого с начальной концентрацией $10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, и выдерживали в течение 20 ч . Затем использованный раствор заменялся аналогичным раствором метиленового голубого концентрацией $10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Данная процедура позволяет исключить погрешности измерения оптической плотности красителя, связанные с адсорбцией молекул в его поры. Раствор непрерывно перемешивался с помощью магнитной мешалки. Систему подвергали облучению светом ксеноновой лампы мощностью $45 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$. Эксперимент проводили в течение 4.5 ч , каждые 30 мин фотометрируя растворы и определяя концентрацию красителя по оптической плотности на длине волны 667 нм .

Обсуждение результатов

На картинах дифракции рентгеновских лучей (рис. 1) основные рефлексы относятся к TiO_2 в тетрагональной модификации рутила 27.4° , 36.1° , 41.3° ,

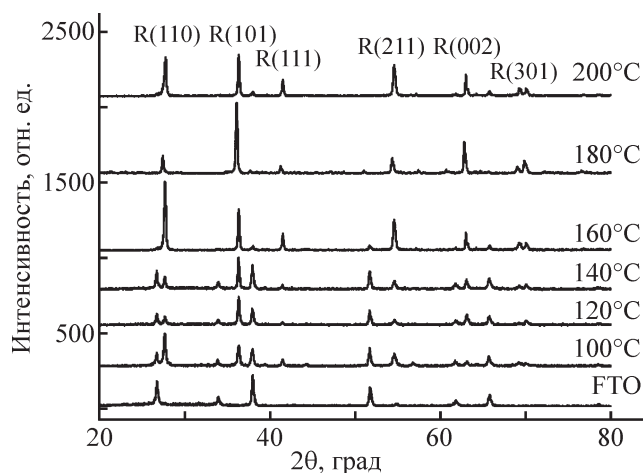


Рис. 1. Рентгенограммы образцов TiO_2 , полученных при различных температурах гидротермального синтеза.

54.4° , 62.9° и 69.9° и характеризуются индексами Миллера (110), (101), (111), (211), (002) и (301) соответственно (JCPDS, № 21–1276, $a = b = 0.4517 \text{ нм}$ и $c = 0.2940 \text{ нм}$).

Рефлексы FTO-подложек соответствуют положениям 2θ 26.1° , 33.96° , 37.96° , 51.76° , 61.76° и 65.76° (JCPDS № 18–1387). Достаточно высокие интенсивности рефлексов и их небольшие полуширины свидетельствуют о высокой кристалличности пленок. С повышением температуры синтеза интенсивность дифракционных максимумов с индексами (002) и (101) значительно увеличивается. Это свидетельствует о том, что осажденная пленка является высокоориентированной относительно поверхности подложки. Резкое уменьшение интенсивности рефлексов (110), (211) и (111) свидетельствует о том, что осажденная пленка сильно ориентирована по отношению к поверхности подложки, и наностержни TiO_2 растут в направлении [001]. Снижение интенсивности дифракционных пиков, соответствующих FTO-подложкам, вплоть до уровня фона, очевидно, связано с ростом толщины пленок. Так, для пленок, полученных при температуре гидротермального синтеза 180 и 200°C , рефлексы, соответствующие FTO-подложкам, практически отсутствуют.

При увеличении времени синтеза в субкритической области при температурах ниже 100°C рост наностержней на поверхности FTO-подложек не наблюдался. Их формирование отмечалось лишь после трехчасовой обработки при температуре 100°C . Средняя длина наностержней, дезориентированных по отношению к поверхности подложки, в этом случае составляла $\sim 120 \text{ нм}$, средний диаметр $\sim 43 \text{ нм}$ (рис. 2).

При увеличении времени синтеза до 24 ч средняя длина наностержней увеличивалась до 350 нм ,

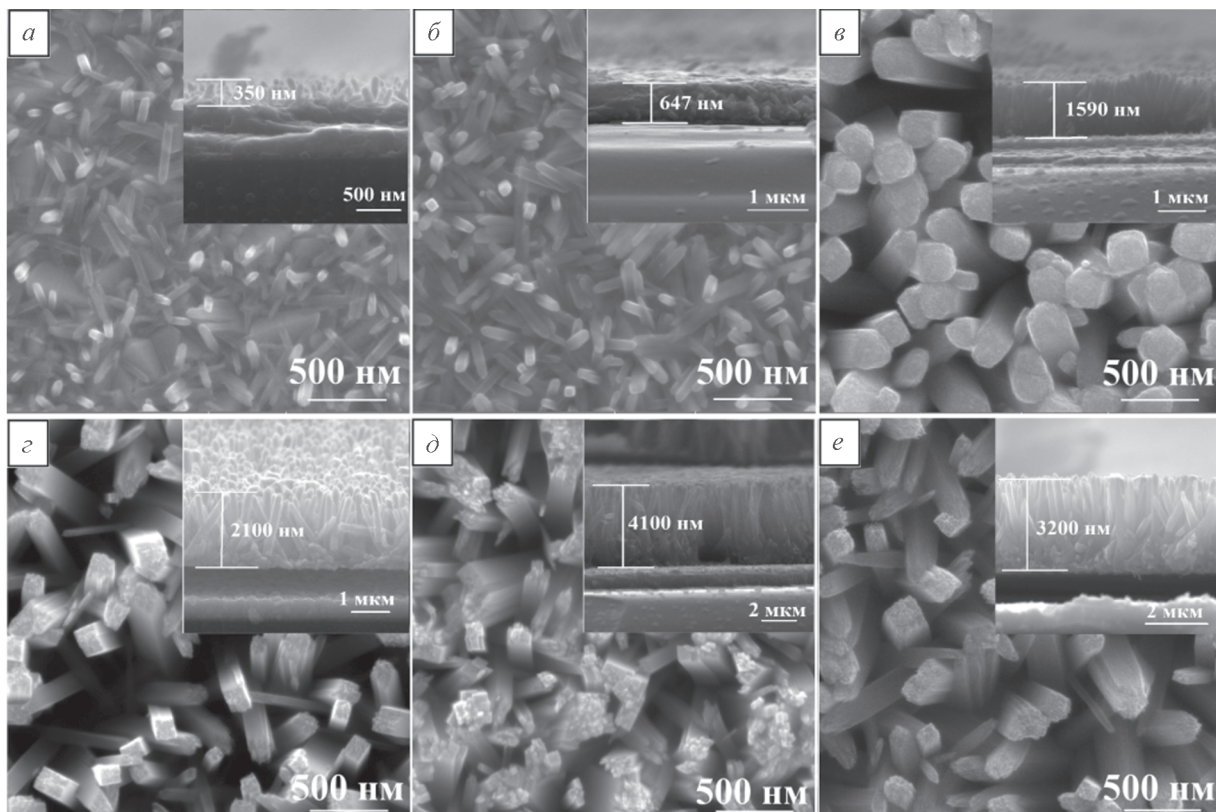


Рис. 2. Морфология поверхности и поперечный срез наностержней TiO_2 , полученных при 100 (а), 120 (б), 140 (в), 160 (г), 180 (д), 200°C (е). Длительность синтеза 24 ч.

а диаметр оставался неизменным. Увеличение температуры и длительности гидротермального синтеза привело к значительному росту длины наностержней и их диаметра. Так, при продолжительности синтеза 24 ч для пленок, полученных при 120, 140, 160, 180, 200°C, средняя длина наностержней составила 647, 1590, 2100, 4100, 3200 нм соответственно. Отметим, что синтез каждого из образцов повторяли не менее 5 раз; результаты при этом воспроизводились. Дальнейшее увеличение длительности синтеза привело к отслаиванию пленки от подложки с сохранением структуры. По-видимому, это может быть вызвано конкуренцией между ростом и растворением кристаллов. При непродолжительном синтезе раствор насыщен солью титана и превалирует рост кристаллов. С увеличением времени синтеза концентрация соли в растворе за счет этого уменьшается. В этот момент начинает наблюдаться растворение кристаллов с поверхности, особенно по границе раздела FTO-TiO_2 , из-за различий в кристаллической структуре фаз. Так, после отслаивания пленки TiO_2 поверхность подложки сохраняет электропроводность. Было установлено, что с увеличением температуры гидротермального синтеза происходит изменение диаметра наностерж-

ней. Так, для пленок, полученных при 120, 140, 160, 180, 200°C, этот параметр составил 55, 175, 120, 100 и 125 нм соответственно.

Стержни, формирующие пленку, диаметр которых составлял ~ 100 нм, состоят из сочлененных наностержней с внешним диаметром ~ 10 нм (рис. 3). Можно предположить, что первоначально дезориентированные, геометрически анизотропные кристаллы при увеличении температуры гидротермального синтеза и его длительности, что приводит к росту давления в автоклаве, приобретают одно направление роста, увеличиваясь в длину, и плотно контактируют между собой.

При изучении фотокаталитической активности образцов по отклику фототока и деградации красителя отмечено, что плотность фототока в образцах резко увеличивалась под воздействием излучения и снижалась при его отсутствии (рис. 4). Все образцы демонстрируют стабильность в течение периода регистрации фототока.

Пленка, полученная при температуре гидротермального синтеза 180°C, демонстрирует значительно большую интенсивность фототока по сравнению с другими образцами, что в свою очередь должно

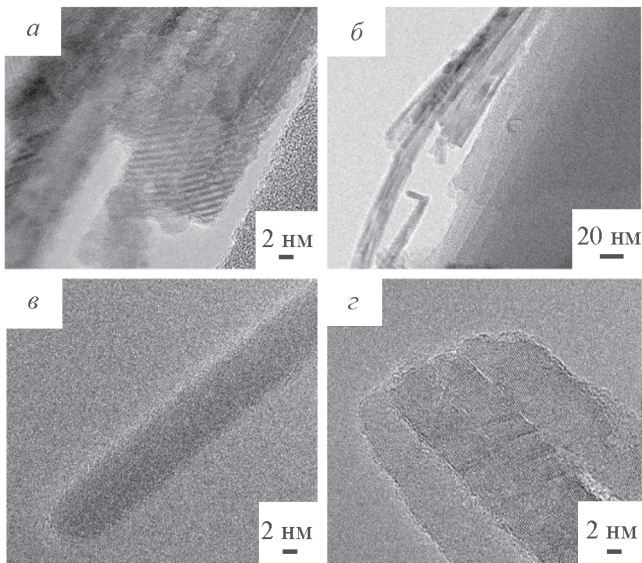


Рис. 3. Изображения наностержней TiO_2 , полученных при температуре 180°C .

привести к высоким показателям ее фотокаталитической активности, поскольку чем больше электронов генерируется, тем эффективнее будут протекать те или иные реакции (расщепления воды, деградации красителя или иных веществ) в электрохимической ячейке.

Фотоактивность пленок, образованных наностержнями TiO_2 , оценивали в реакции фотодегradации водного раствора метиленового голубого в присутствии пленок, полученных при разной температуре гидротермального синтеза (рис. 5). Краситель

метиленовый голубой, реакция деградации которого под воздействием TiO_2 достаточно широко изучена, в данной работе используется как модельный, позволяющий оценить эффективность фотокатализатора [13].

Оптическая плотность красителя уменьшается с увеличением времени освещения в присутствии в растворе пленки из TiO_2 , в отсутствие пленки из TiO_2 оптическая плотность уменьшается незначительно, что свидетельствует о достаточно высокой стабильности красителя при облучении в тестируемых временных промежутках. Значительная деградация красителя метиленового голубого наблюдалась лишь в присутствии пленки, образованной наностержнями TiO_2 . С увеличением температуры гидротермального синтеза скорость деградации красителя увеличивается. Деградация красителя в присутствии пленок, полученных при 180 и 200°C , на временном промежутке 270 мин достигла 90 и 80% соответственно. За указанный промежуток времени деградация красителя в присутствии пленки TiO_2 , полученной при 100°C , составила всего 40% . Деградация красителя в растворах с пленками, полученными при температурах 120 , 140 и 160°C , составила 53 , 60 и 65% соответственно. Причиной наблюдаемого эффекта могут быть как изменения оптических и электрических свойств пленок, образованных наностержнями TiO_2 , так и изменения активной площади поверхности. При анализе спектров поглощения пленок, образованных наностержнями TiO_2 , установлено (рис. 6, а), что величина ширины запрещенной зоны изменяется незначительно и составляет $3.05\text{--}3.07$ эВ.

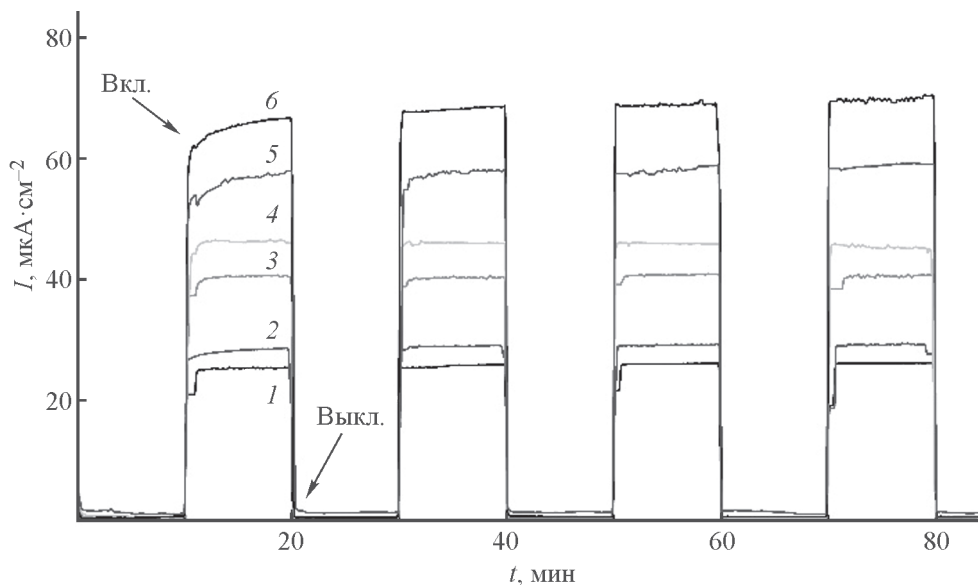


Рис. 4. Отклики фототока пленок из наностержней TiO_2 при моделируемом солнечном освещении. T ($^\circ\text{C}$): 1 — 100 , 2 — 120 , 3 — 140 , 4 — 160 , 5 — 200 , 6 — 180 .

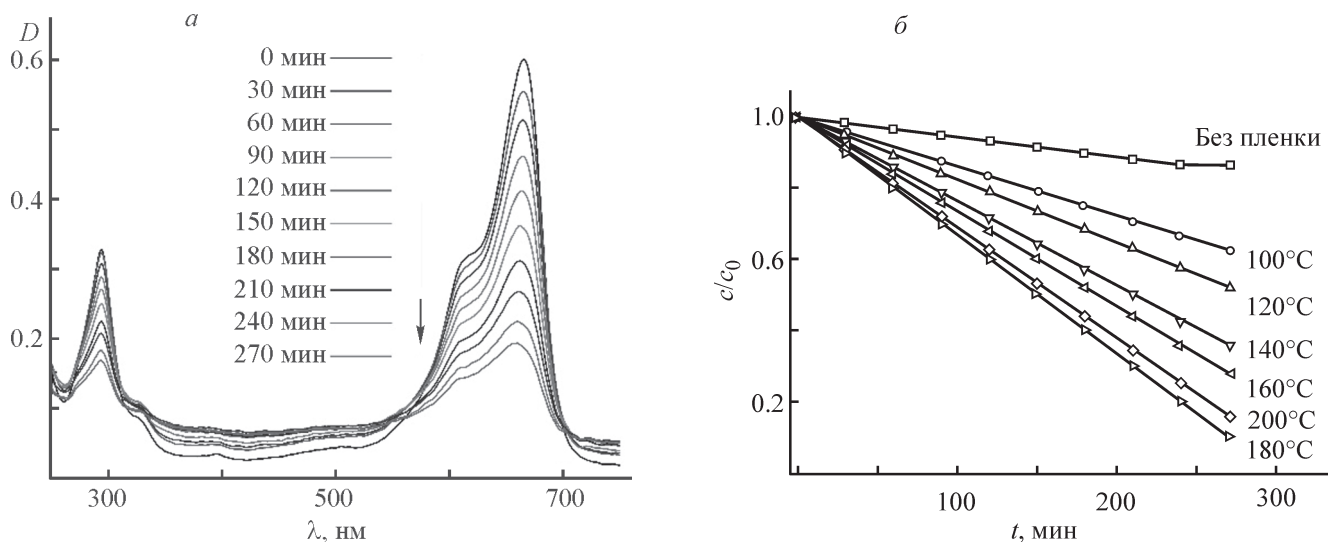


Рис. 5. Спектры поглощения метиленового голубого (а) и его фотодеградация (б) в присутствии пленок, образованных наностержнями TiO_2 .

Таким образом, влиянием ширины запрещенной зоны TiO_2 на его фотокаталитическую активность можно пренебречь. На фотокаталитическую активность полученных образцов может влиять размер активной площади поверхности. В объеме полупроводника, приведенного в контакт с жидкостью, при поглощении кванта света происходит возбуждение реакционноспособных носителей заряда, которые разделяются и участвуют в реакции расщепления. В случае гетерогенного катализа рост активной площади поверхности образцов способствует увеличению скорости реакций.

Было исследовано влияние температуры осаждения пленок на удельную площадь их поверхности. Отделение наностержней TiO_2 с поверхности ФТО-подложек затруднительно, поэтому оценить этот

параметр методом низкотемпературной азотной порометрии не представлялось возможным. Величину активной площади поверхности оценивали по количеству адсорбированных молекул красителя метиленового голубого. При увеличении продолжительности адсорбции (рис. 6, б) оптическая плотность раствора уменьшалась, что свидетельствует о сорбции молекул красителя метиленового голубого в поры и на поверхность полупроводниковых пленок. В пленках, полученных при 100 и 120°C, сорбция протекала медленно. Наибольшее изменение оптической плотности наблюдается в растворе красителя с пленкой, полученной при 180°C. Уменьшение оптической плотности и, следовательно, снижение концентрации красителя интенсивно происходило в течение первых 15 ч, после чего замедлялось. При

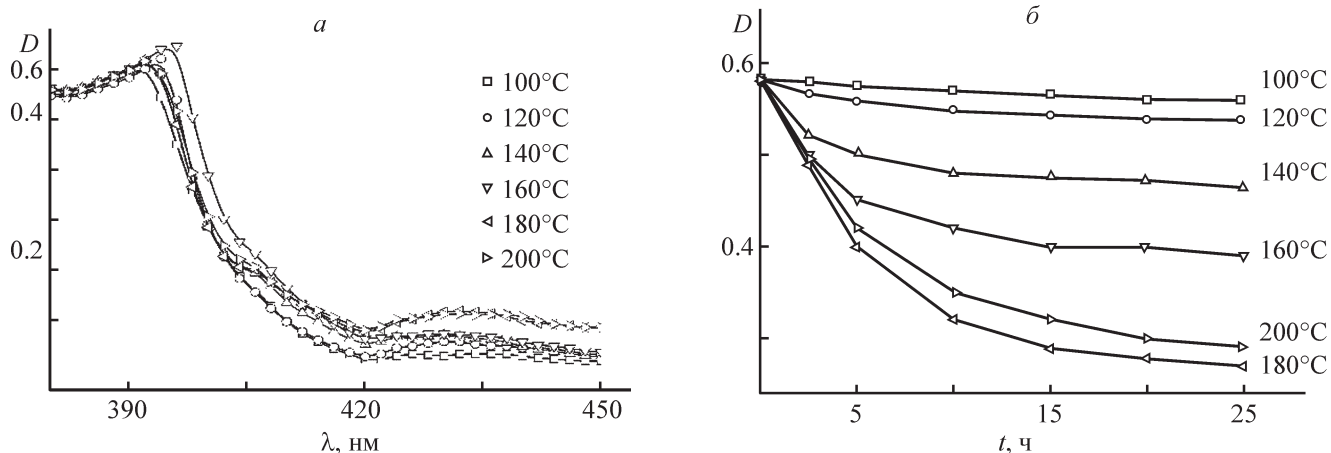


Рис. 6. Спектры поглощения пленок TiO_2 (а) и зависимость оптической плотности красителя метиленового голубого от времени сорбции (б).

Результаты оценки сорбционной емкости полупроводниковых пленок, образованных наностержнями TiO₂

Температура гидротермального синтеза, °С	Количество молекул, мол./см ²	Занимаемая площадь, Å ²
100	2.7·10 ¹⁴	3.5·10 ¹⁶
120	5.4·10 ¹⁴	7.0·10 ¹⁶
140	1.8·10 ¹⁵	2.3·10 ¹⁷
160	2.7·10 ¹⁵	3.5·10 ¹⁷
180	4.8·10 ¹⁵	6.2·10 ¹⁷
200	4.3·10 ¹⁵	5.5·10 ¹⁷

продолжительности адсорбции 20–25 ч оптическая плотность раствора практически не изменялась, что свидетельствует о насыщении пленок. На основании полученных данных были проведены расчеты по определению количества сорбированных молекул красителя метиленового голубого в поры и на поверхность полупроводниковых пленок TiO₂ (см. таблицу).

В предположении, что площадь, занимаемая одной молекулой красителя метиленового голубого, составляет 130 Å² [14], наибольшей площадью поверхности характеризуется пленка, синтезированная при 180°C, — 6.2·10¹⁷ Å², или ~62 см² на 1 см² пленки из наностержней TiO₂, осажденных на поверхность подложек. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что фотокаталитическая активность наностержней TiO₂, полученных при различной температуре гидротермального синтеза, зависит от величины активной площади поверхности пленок. Так, пленка из наностержней TiO₂, синтезированная при 180°C, имеет наибольшую площадь активной поверхности, и для нее наблюдается максимальная фотокаталитическая активность по сравнению с другими пленками.

Выводы

Изменение температуры (100, 120, 140, 160, 180, 200°C) и продолжительности гидротермального синтеза приводит к формированию на FTO-подложках наностержней TiO₂ с длиной стержня 350, 647, 1590, 2100, 4100, 3200 нм со средним диаметром от 55 до 125 нм соответственно. Исследование показало, что наилучшей фотокаталитической активностью обладает пленка, образованная наностержнями TiO₂, полученная при температуре 180°C и длительности синтеза 24 ч. Оптическая плотность пленок и ширина запрещенной зоны полупроводника с повышением температуры синтеза изменялась незначительно, что исключает их влияние на фотокаталитическую активность пленок. Повышение температуры гидротермального синтеза привело к повышению кристалличности пленок, росту длины и подбору оптималь-

ного диаметра наностержней TiO₂, что позволило увеличить удельную площадь поверхности и фотокаталитическую активность пленок.

Благодарности

Работа выполнена в рамках грантов КН МОН РК: «Гранты на поддержку исследований и тренингов постдокторантов (PhD). Грантовая программа типа А» № APP-PHD-A-19/004P и AP08052675, а также государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований и госбюджетной тематики химического факультета МГУ «Катализ и физикохимия поверхности» (№ гос. рег. АААА-А16-116092810057-8).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Серииков Тимур Маратович, PhD,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4302-9674>
Ибраев Ниязбек Хамзаулы, д.ф.-м.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5156-5015>
Савилов Сергей Вячеславович, д.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5827-3912>
Иванова Татьяна Михайловна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0729-0798>

Список литературы

- [1] Lazar M. A., Varghese S., Nair S. S. Photocatalytic water treatment by titanium dioxide: Recent updates // *Catalysts*. 2012. V. 2. N 4. P. 572–601. <https://doi.org/10.3390/catal2040572>
- [2] Zhao Y., Hoivik N., Wang K. Y. Recent advance on engineering titanium dioxide nanotubes for photochemical and photoelectrochemical water splitting // *Nano Energy*. 2016. V. 30. P. 728–744. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.09.027>

- [3] Сериков Т. М., Ибраев Н. Х., Нураджу Н., Савилов С. В., Лунин В. В. Влияние свойств поверхности пористых пленок диоксида титана на характеристики солнечных фотоэлементов // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 4. С. 614–621 [Serikov T. M., Ibrayev N. K., Nuraje N., Savilov S. V., Lunin V. V. Influence of surface properties of the titanium dioxide porous films on the characteristics of solar cells // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. N 4. P. 614–621. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1781-0>].
- [4] Wang F. Y., Song L. F., Zhang H. C. One-dimensional metal-oxide nanostructures for solar photocatalytic water-splitting // J. Electron. Mater. 2017. V. 46. N 8. P. 4716–4724. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5491-z>
- [5] Serikov T. M., Ibrayev N. K., Smagulov Z. Surface and sorption properties of TiO₂ nanotubes, synthesized by electrochemical anodization // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2016. V. 110. ID 012066. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/110/1/012066>
- [6] Yamazaki Y., Fujitsuka M., Yamazaki S. Effect of organic additives during hydrothermal syntheses of rutile TiO₂ nanorods for photocatalytic applications // ACS Appl. Nano Mater. 2019. V. 2. P. 5890–5899. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01334>
- [7] Liu B., Boercker J. E., Aydil E. S. Oriented single crystalline titanium dioxide nanowires // Nanotechnology. 2008. V. 19. N 50. P. 505604–505609. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/50/505604>
- [8] Yamazaki Y., Azami K., Katoh R., Yamazaki S. Developing Active TiO₂ Nanorods by examining the influence of morphological changes from nanorods to nanoparticles on photocatalytic activity // ACS Appl. Nano Mater. 2018. V. 10. P. 5927–5935. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01617>
- [9] Hwang Y. J., Hahn C., Liu B., Yang P. Photoelectrochemical properties of TiO₂ nanowire arrays: A study of the dependence on length and atomic layer deposition coating // ACS Nano. 2012. V. 6. N 6. P. 5060–5069. <https://doi.org/10.1021/nn300679d>
- [10] Kerkez Ö., Boz I. Efficient removal of methylene blue by photocatalytic degradation with TiO₂ nanorod array thin films // Reac. Kinet. Mech. Cat. 2013. V. 110. P. 543–557. <https://doi.org/10.1007/s11144-013-0616-8>
- [11] Liu B., Aydil E. S. Growth of oriented single-crystalline rutile TiO₂ nanorods on transparent conducting substrates for dye-sensitized solar cells // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. N 11. P. 3985–3990. <https://doi.org/10.1021/ja8078972>
- [12] Ravidhas C., Anitha B., Arivukarasan D., Venkatesh R., Christy A. J., Jothivenkatachalam K., Sanjeeviraja C. Tunable morphology with selective faceted growth of visible light active TiO₂ thin films by facile hydrothermal method: Structural, optical and photocatalytic properties // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2016. V. 27. N 5. P. 5020–5032. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4389-5>
- [13] Kwon C. H., Shin H. M., Kim J. H., Choi W. S., Yoon K. H. Degradation of methylene blue via photocatalysis of titanium dioxide // Mater. Chem. Phys. 2004. V. 86. N 1. P. 78–82. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.02.024>
- [14] Kahr G., Madsen F. T. Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption // Appl. Clay. Sci. 1995. V. 9. N 5. P. 327–336. [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(94\)00028-o](https://doi.org/10.1016/0169-1317(94)00028-o)
-