

На правах рукописи



Морозов Александр Николаевич

**Синтез и каталитические свойства
наноструктурированных покрытий
диоксида титана**

05.17.01 – Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва –2014

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Михайличенко Анатолий Игнатьевич,
заведующий кафедрой технологии
неорганических веществ
РХТУ имени Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Ильин Евгений Григорьевич,
заведующий лабораторией координационной
химии переходных элементов института общей
и неорганической химии имени Н.С. Курнакова
Российской академии наук

доктор химических наук
Ермаков Александр Николаевич,
заведующий лабораторией гетерогенных
химических реакций в атмосфере института
энергетических проблем химической физики
Российской академии наук

Ведущая организация:

ФГБУН Институт физической химии и
электрохимии имени А.Н. Фрумкина
Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

Защита состоится «25» июня 2014 года в 10⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.204.05 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047, Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.204.05
к.х.н., доцент



О.В. Яровая

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время объектом пристального внимания исследователей являются фотокаталитические (ФК) процессы, среди них: фотолиз воды, ФК очистка воды и воздуха от органических примесей, а также процесс ФК восстановления CO_2 . Огромный научный и практический интерес к этим процессам обусловлен тем, что они направлены на решение глобальных экологических проблем.

Диоксид титана (TiO_2) получил наибольшее распространение в качестве фотокатализатора, благодаря высокой ФК активности, химической инертности, отсутствию токсичности и малой стоимости, при этом он обладает рядом существенных недостатков: низкой квантовой эффективностью процесса из-за слабого разделения пары электрон-дырка и ограниченным спектром поглощения в ультрафиолетовой области, что делает невозможным использование энергии солнечного света.

Известно, что порошкообразные частицы TiO_2 с размером менее 50 нм обладают наибольшей ФК активностью, в связи с чем одним из способов увеличения активной площади поверхности и, следовательно, ФК активности TiO_2 является получение наноразмерных частиц TiO_2 . К сожалению, существующие методы синтеза не позволяют контролировать размеры частиц TiO_2 на наноуровне, поэтому до настоящего момента оптимальные размеры и морфология его частиц, проявляющих наибольшую ФК активность, не определены. Альтернативным способом улучшения ФК свойств и смещение спектра поглощения TiO_2 в область видимого излучения, является модифицирование TiO_2 различными металлами и неметаллами.

Несмотря на высокую эффективность фотокатализаторов на основе TiO_2 они имеют ограниченное применение в химической технологии. Это связано с необходимостью и техническими трудностями выделения порошка из реакционной среды. Поэтому в настоящее время для расширения области применения этих катализаторов основной акцент делается на создании высокопористых наноструктурированных покрытий, в связи с чем использование нанотрубчатых покрытий (НТП) из TiO_2 , полученных методом анодного окисления титана и допированных атомами азота и фтора, представляется перспективным.

Цель настоящей работы заключалась в разработке метода получения наноструктурированного покрытия из TiO_2 с контролируемыми геометрическими характеристиками и композитов на его основе, исследование их функциональных свойств, установление взаимосвязи между основными характеристиками полученных образцов и их каталитической активностью.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Разработка технологии получения покрытий из нанотрубок TiO_2 с помощью анодного окисления технического титана марки ВТ-1.0 во фторидсодержащем электролите.
2. Определение взаимосвязи условий синтеза с параметрами получаемых нанотрубок.
3. Допирование нанотрубок TiO_2 атомами азота и фтора с целью повышения ФК активности в видимой области солнечного излучения.
4. Исследование процесса термообработки покрытий из нанотрубок TiO_2 , допированных атомами азота и фтора.
5. Установление корреляции между геометрическими параметрами допированных нанотрубок TiO_2 и их ФК активностью в реакции окисления органических соединений.
6. Оценка степени ФК конверсии световой энергии в химическую энергию на поверхности полученных образцов.
7. Разработка метода создания композитных фотокатализаторов на основе НТП TiO_2 и наночастиц металлов (Pt и Ru).
8. Исследование активности композитных фотокатализаторов в реакции ФК восстановления CO_2 до метана и его гомологов.

Научная новизна работы сформулирована в виде следующих положений:

1. Разработаны физико-химические основы технологии получения наноструктурированного покрытия из диоксида титана анодированием металлического титана. Покрытия состоят из нанотрубок TiO_2 с высокой степенью упорядоченности и узким диапазоном индивидуальных характеристик нанотрубок (длина, диаметр, толщина стенки), расположенных перпендикулярно к поверхности металлического титана. Установлено влияние параметров синтеза нанотрубок TiO_2 на их геометрические характеристики.
2. Разработан метод допирования нанотрубок TiO_2 атомами азота и фтора, который позволил расширить спектр поглощения TiO_2 на 200 нм в видимую область относительно чистого TiO_2 . Разработанные покрытия характеризуются хорошей адгезией к основе и проявляют высокую фотокаталитическую активность в реакциях окисления органических соединений.
3. Установлена взаимосвязь геометрических характеристик нанотрубок TiO_2 , допированных атомами азота и фтора, с их фотокаталитической активностью в реакции окисления метиленового голубого в водном растворе под действием видимого и ультрафиолетового излучений.

Практическая значимость работы

1. Разработан новый тип наноструктурированных покрытий, состоящих из высокоорганизованных нанотрубок TiO_2 , допированных атомами азота и фтора. Покрытия обладают высокой механической прочностью и адгезией к основе из технического титана марки ВТ – 1.0 и являются перспективным материалом для разработок сенсоров, элементов солнечных батарей, фотокатализаторов и других направлений практического применения.
2. Фотокаталитическая активность (в реакции фотодеградации метиленового голубого) полученных образцов превышает активность TiO_2 марки P25 («Evonik Industries», Германия), что открывает возможность практического использования разработанного катализатора.
3. Полученные данные о высокой фотокаталитической активности разработанного фотокатализатора являются основой для создания эффективных процессов и устройств для очистки воздуха, а также отходящих промышленных газовых потоков и сточных вод от примесей органических веществ.

Апробация работы

По материалам работы были представлены доклады на IV Всероссийской конференции по химической технологии с международным участием (ХТ 12, Москва, 2012), IV Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Москва, 2012), II Всероссийской школе-конференции молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности» (Томск, 2012), 8 Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-12» (Москва, 2012), II Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых «Высокие технологии в современной науке и технике» (Томск, 2013), II Всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики» (Черноголовка, Москва), 17-ой Международной цеолитной конференции (17th IZC, Москва, 2013), 5-ой Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (DFMN-2013, Москва, 2013), X Российской конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2013).

Публикации

Материалы диссертационной работы опубликованы в 12 работах, в том числе в 2 статьях в научных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК, и 10 тезисах докладов на международных и всероссийских научных конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы, который содержит 159 ссылок. Работа изложена на 159 страницах машинописного текста, содержит 74 рисунка и 18 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, цель исследований, показана научная новизна и практическая значимость исследований.

1. Литературный обзор

В первой главе рассмотрены основные характеристики диоксида титана, определяющие его ФК свойства и общие сведения о методах синтеза TiO_2 . Синтез покрытий методом анодного окисления металлического титана рассмотрен более детально. Описаны особенности кристаллической структуры различных модификаций диоксида титана, их термодинамическая стабильность и функциональные свойства. Описаны методы модифицирования диоксида титана различными элементами. Особое внимание уделено допированию диоксида титана атомами азота и фтора. На основе анализа литературных данных показана актуальность выполняемой работы, включающей процессы фотокаталитического окисления органических веществ, фотолиза воды и фотокаталитического восстановления CO_2 . Обзор литературы завершает постановка задач исследования, выбор объектов исследования, основные направления работы и методы ее выполнения.

2. Синтез образцов и методы исследования их свойств

Во второй главе приведены исходные реактивы и условия получения экспериментальных образцов: методики получения и допирования НТП TiO_2 атомами фтора и азота; получения композитных структур на основе НТП TiO_2 и наночастиц Pt и Ru; определения адгезионных свойств покрытий; измерения фотокаталитической активности полученных образцов и эффективности преобразования ими световой энергии в химическую, а также методика проведения синтеза углеводородных соединений с помощью ФК восстановления CO_2 .

В качестве методов исследования синтезированных образцов применяли рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализы (РФА, РФЛА), методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), растровой (РЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии, дифракции электронов (ДЭ), термогравиметрического анализа (ТГА), инфракрасной спектроскопии (ИК), ультрафиолетовой – видимой (УФ-ВИД) спектроскопии, низкотемпературной

адсорбции азота и элементный анализ образцов на содержание CHNS. Состав газов определяли с помощью газовой хроматографии (ГХ) и хроматомасс-спектрального анализа (ГХ-МС).

Исследования методом растровой электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии, газовой хроматографии и анализ на CHNS элементы выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

3.1. Нанотрубчатые покрытия диоксида титана

В третьей главе представлена основная часть работы, которая содержит 3 раздела. Первый раздел посвящен двухстадийному способу получения НТП TiO_2 в потенциостатическом режиме анодирования титана во фторидсодержащем водноорганическом электролите, предложенному и успешно реализованному автором.

На рисунке 1 представлены микрофотографии образцов НТП TiO_2 , полученных при 60 В в электролите, мас. %: NH_4F – 0,5; H_2O – 4; $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ – 95,5.

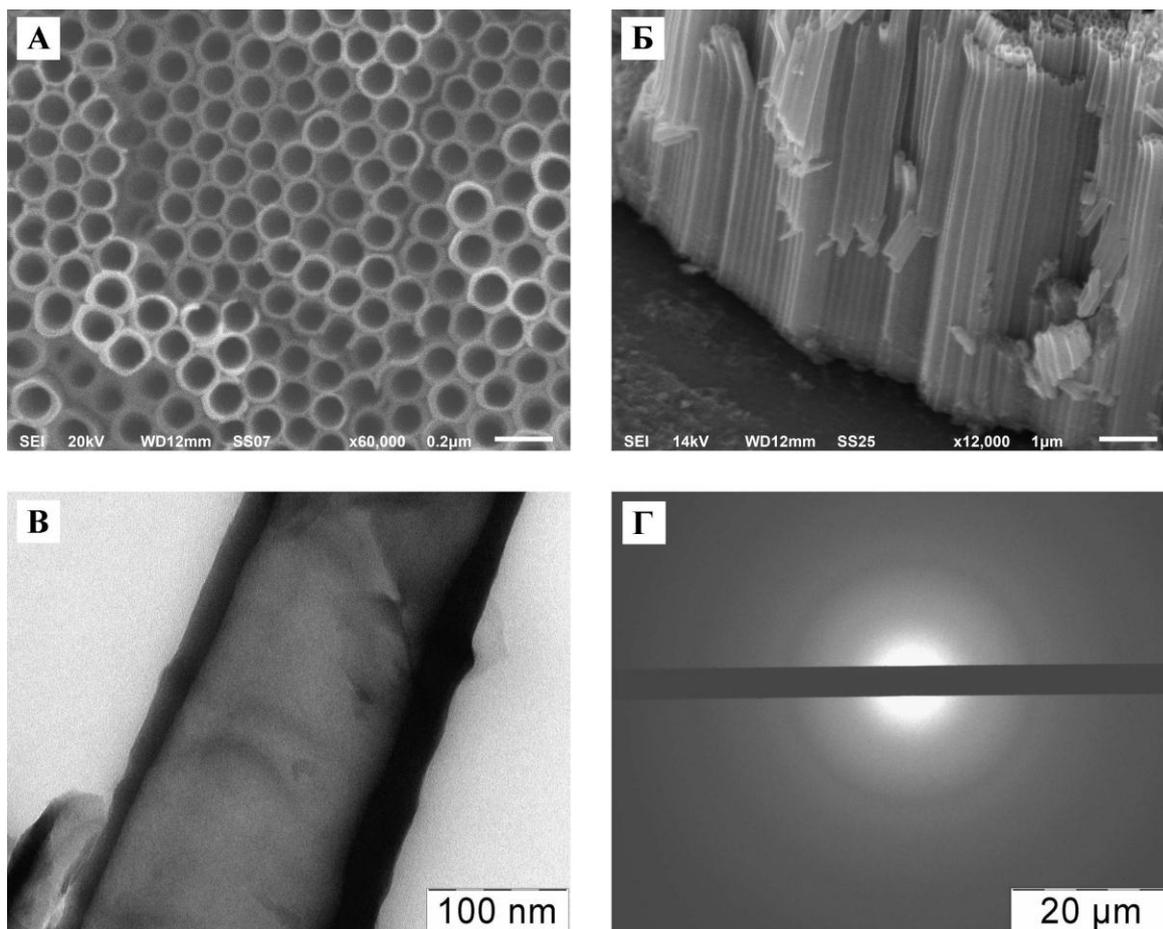


Рисунок 1 – Морфология образца НТП TiO_2 : *a* – вид сверху; *б* – скол покрытия; *в* – данные ПЭМ и *г* – электронограмма

Структура покрытий (рисунок 1) представляет собой плотно упакованные массивы нанотрубок TiO_2 , которые обладают узким распределением по размерам, ориентированы перпендикулярно плоскости основы и строго параллельно друг другу без извилистости (без искривления самих нанотрубок).

Согласно данным ПЭМ (рисунок 1б), поверхность нанотрубок TiO_2 является абсолютно гладкой и чистой. Электронограмма образца НТП TiO_2 , представленная на рисунке 1г, имеет характерный вид для аморфных материалов, что согласуется с литературными данными.

Доказано, что образцы НТП TiO_2 с плотной упаковкой нанотрубок обладают более высокой механической прочностью, чем образцы с менее плотной упаковкой. Это обусловлено креплением нанотрубок друг к другу с помощью гребешков на внешней поверхности. Достигнуть плотной упаковки нанотрубок TiO_2 удалось за счет повторного анодирования структурированной поверхности титана после первого получения НТП TiO_2 . Таким образом, процесс проводили в два этапа анодирования титана с промежуточным отделением покрытия в ультразвуковой ванне в 2 М HCl .

Экспериментально установлено, что в процессе получения образцов НТП TiO_2 на поверхности покрытия образуется плотный гидратированный слой аморфного диоксида титана. Этот слой возникает в результате гидролиза комплекса $[\text{TiF}_6]^{2-}$, образующегося при растворении TiO_2 . Установлено, что в результате термообработки происходит изменение объема плотного слоя и структура образцов НТП TiO_2 деформируется, что приводит к образованию трещин и отслаиванию покрытия от основы. Для удаления плотного слоя с поверхности образца НТП TiO_2 был использован метод обработки покрытия ультразвуком в дистиллированной воде. На рисунке 2а представлены микрофотографии покрытия до и после удаления поверхностного плотного слоя с поверхности НТП TiO_2 .

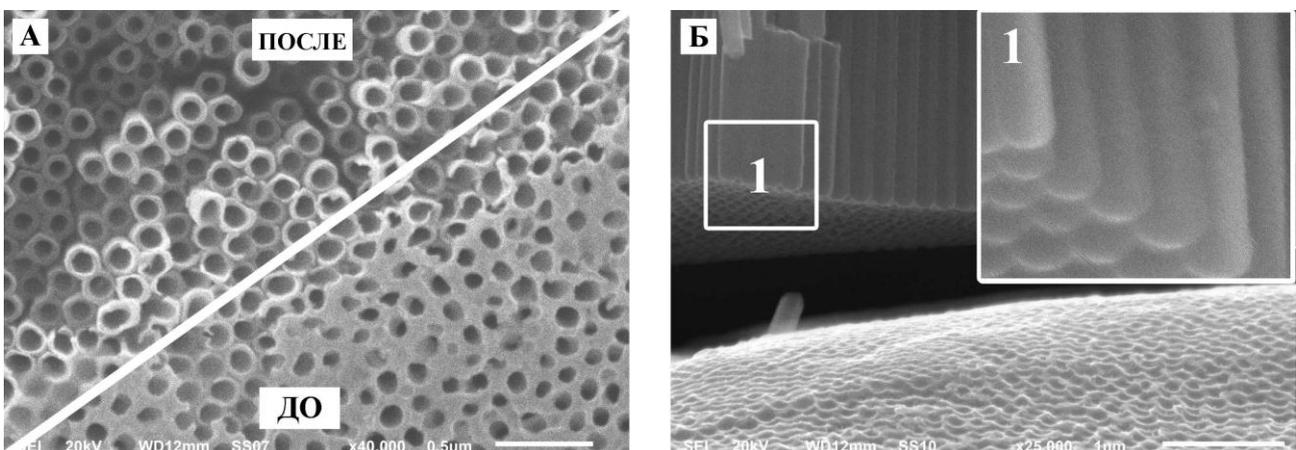


Рисунок 2 – Микрофотографии образцов НТП TiO_2 : а – поверхность до и после обработки в ультразвуке; б – граница раздела нанотрубок и титановой основы

Обработка ультразвуком приводит к удалению плотного слоя с поверхности образца НТП TiO_2 (рисунок 2а). Образцы НТП TiO_2 без плотного слоя на поверхности продемонстрировали хорошую механическую прочность даже после термообработки при $600\text{ }^\circ\text{C}$, о чем свидетельствует отсутствие трещин и отслаивания покрытия от основы.

На рисунке 2б представлены микрофотографии, на которых показана граница раздела между нанотрубками TiO_2 и металлической поверхностью титана. Как видно, с нижней стороны нанотрубки являются закрытыми и имеют полусферическое дно. В то же время поверхность титана представляет собой высокоупорядоченные углубления, которые соответствуют расположению нанотрубок. Таким образом, нанотрубки TiO_2 имеют высокую площадь контакта с титаном, что способствует хорошей прочности сцепления НТП TiO_2 с металлической основой.

Для фторидсодержащего электролита на основе этиленгликоля экспериментально установлены технологические условия создания высокоупорядоченной структуры НТП TiO_2 с контролируемыми в широком диапазоне параметрами нанотрубок. Показано, что открытая высокоорганизованная трубчатая структура образуется при напряжениях анодирования в пределах от 20 до 60 В и температуре от 10 до $30\text{ }^\circ\text{C}$. При содержании в этиленгликоле 2 мас. % воды и 0,3 мас. % фтористого аммония наблюдается максимальная скорость роста нанотрубок TiO_2 в длину, которая составляет 12,5 мкм/ч. С увеличением времени синтеза скорость роста нанотрубок TiO_2 значительно уменьшается, что обусловлено смещением равновесия процессов образование – растворение TiO_2 . В связи с этим максимальное значение длины нанотрубок, полученное в настоящей работе, составило 80 мкм при продолжительности синтеза 30 часов.

Установлена взаимосвязь геометрических характеристик нанотрубок TiO_2 с параметрами процесса анодирования и составом электролита в потенциостатическом режиме. Расстояние между центрами нанотрубок определяется напряжением анодирования и линейно возрастает с его увеличением от 65 (20 В) до 135 (60 В) нм. Внутренний диаметр нанотрубок также линейно зависит от напряжения, но его величина определяется активностью фторид – ионов в электролите. В работе определены технологические условия получения образцов НТП TiO_2 , состоящих из нанотрубок с внутренним диаметром от 35 до 115 нм и толщиной стенки от 5 до 40.

3.2. Нанотрубчатые покрытия TiO_2 , допированные атомами азота и фтора

Во втором разделе представлен успешно реализованный новый подход к созданию активного под действием видимого света за счет допирования поверхности нанотрубок TiO_2 атомами азота и фтора ($\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$) фотокатализатора. С помощью

спектроскопии диффузного отражения показано, что край спектра поглощения образцов НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$ смещен в видимую область на 200 нм, относительно чистого НТП TiO_2 . Допирование образцов НТП TiO_2 проводили путем нанесения частиц $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ на внутреннюю поверхность нанотрубок. Нанесение частиц $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ осуществлялось путем термолиза кристаллов гексафтортитаната аммония $((\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6])$, предварительно нанесенных на поверхность нанотрубок TiO_2 . На рисунке 3 представлены микрофотографии полученных образцов.

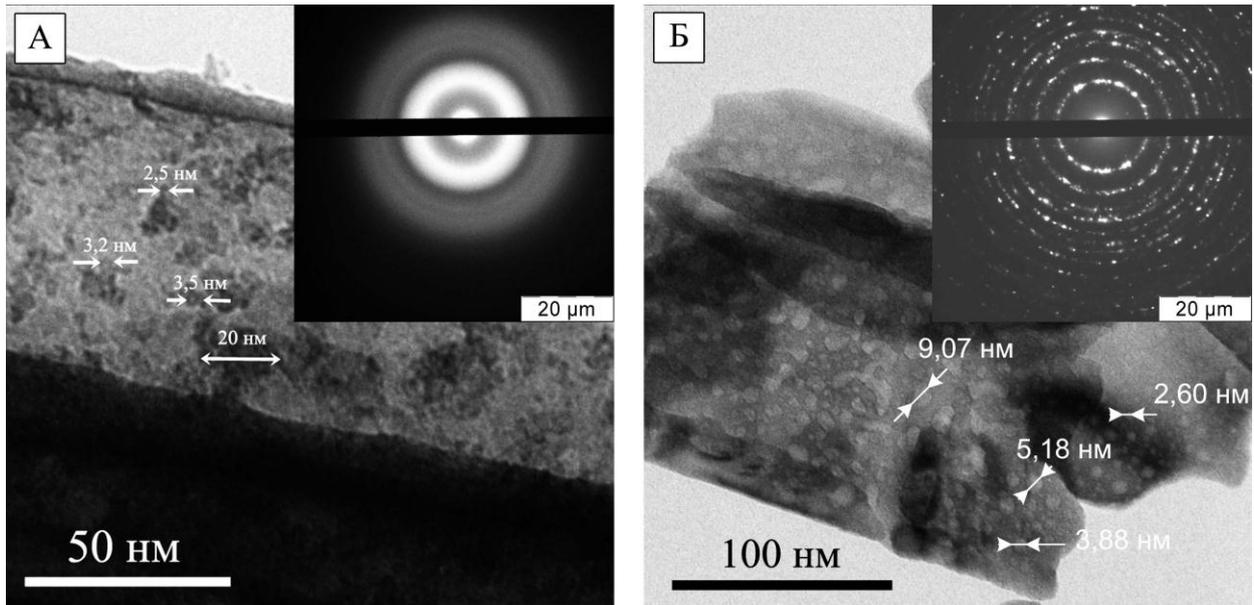


Рисунок 3 – Микрофотографии образцов НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$ с соответствующей электронограммой: *a* – $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$ на НТП TiO_2 ; *b* – $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ на НТП TiO_2

Частицы $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$ расположены монослоем на внутренней поверхности нанотрубок и имеют размер 2-3,5 нм (рисунок 3). Вместе с тем, наблюдается частичное слипание частиц в агломераты размером до 20 нм. После термообработки НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$ при 450 °С на внутренней поверхности нанотрубок TiO_2 происходит образование частиц $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ размером 2-10 нм, которые равномерно распределены по внутренней поверхности нанотрубок.

Электронограммы для образцов до и после термообработки значительно отличаются. Электронограмма образца до термообработки (рисунок 3а) соответствует аморфной структуре нанотрубок TiO_2 , а образца после термообработки имеет кольцевой характер (рисунок 3б), что свидетельствует о кристаллической структуре нанотрубок TiO_2 , которая соответствует анатазу.

Исходя из того, что фотокаталитическую активность проявляет только кристаллическая структура TiO_2 , важнейшим этапом получения фотокатализатора является стадия термообработки образцов, в процессе которой происходит кристаллизация нанотрубок TiO_2 и термолиз $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$ до $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$. В связи с этим,

с помощью методов термического анализа, ДЭ и РФА в интервале температур 25 – 800 °С был изучен процесс термообработки образцов НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$. На основе полученных данных, был выбран двухстадийный режим термической обработки. На 1-ой стадии образцы нагревали со скоростью 5 °С/мин в потоке воздуха до температуры 450 °С, на 2-ой – термообработку образцов проводили в потоке азота в интервале температур 450 – 800 °С.

Кислородсодержащая атмосфера при термообработке образца на 1-ой стадии необходима во избежание зауглероживания поверхности нанотрубок TiO_2 продуктами разложения этиленгликоля, которые выступают в качестве поверхностных центров рекомбинации зарядов и снижают ФК активность катализатора. Последующая термообработка образцов в потоке азота обеспечивает сохранение допирующих добавок фтора и азота в структуре образцов НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$.

Согласно данным РФА, образцы НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$ после термической обработки в интервале температур 450 – 800 °С обладают кристаллической структурой анатаза, при этом обнаружена примесь второй фазы, соответствующая оксидфториду титана (TiOF_2), который образуется в результате разложения $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$. При термообработке выше температуры 600 °С в образце наблюдается полное отсутствие TiOF_2 , что связано с его разложением.

С помощью метода РФЛА было доказано равномерное распределение атомов азота и фтора по всему объему образца НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$.

Методом РФЭС установлено химическое и электронное состояния атомов в образцах НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$. Доказано включение атомов фтора и азота в кристаллическую структуру TiO_2 . Спектры фотоэмиссии с уровня F1s и N1s показаны на рисунке 4.

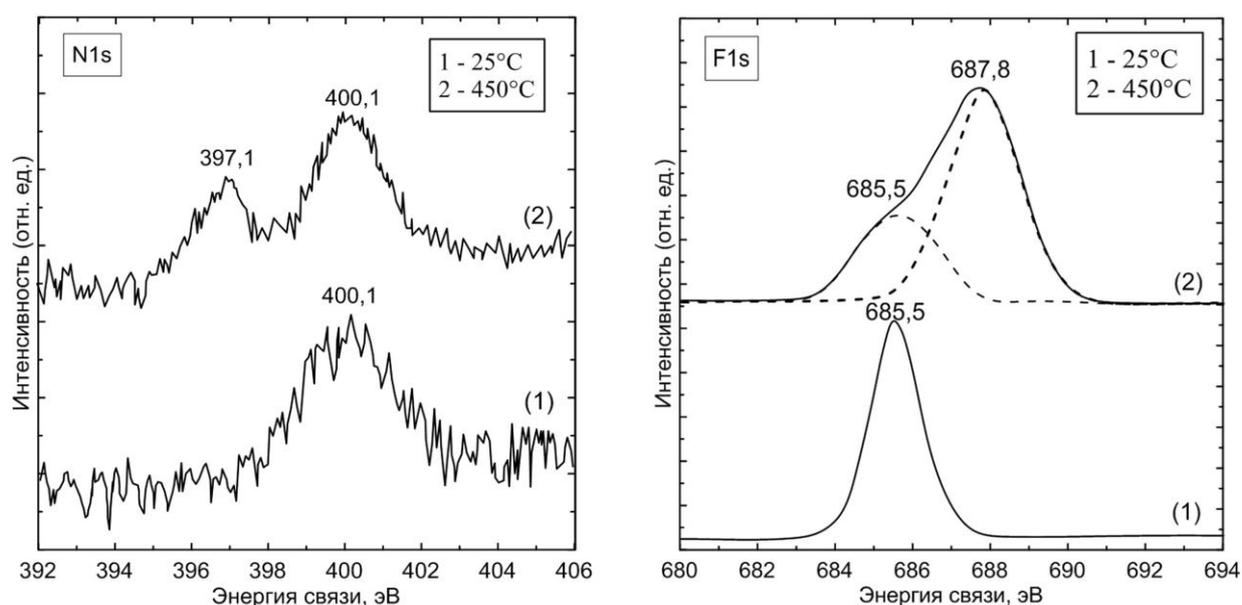


Рисунок 4 – РФЭС – спектры поверхности НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$ с уровня N1s и F1s

РФЭС-спектр с уровня F1s образца до термообработки представлен одним симметричным пиком при энергии связи 685,5 эВ, что говорит об образовании химической связи между фтором и титаном. В данном случае это относится к соединению $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$. РФЭС-спектр образца после термообработки представлен несимметричным пиком и состоит из двух пиков с энергиями связи 685,5 и 687,8 эВ. Менее интенсивный пик при энергии связи 685,5 эВ относится к оксидифториду титана, а второй при 687,8 соответствует ионам фтора на позициях кислорода в TiO_2 .

На РФЭС-спектре с уровня N1s образца до термообработки присутствует один пик с энергией связи 400,1 эВ, который относится к связи N-H в гексафтортитанате аммония. РФЭС-спектр с уровня N1s образца после термообработки представлен двумя пиками при энергии связи 397,1 эВ и 400,1 эВ. Наличие пика при 397,1 эВ свидетельствует об образовании связи Ti-N, что доказывает включение азота в структуру TiO_2 . Пик при 400,1 эВ может относиться к связи N-O, что может свидетельствовать о включении азота в междоузлье кристаллической решетки TiO_2 .

С помощью метода РФЭС также обнаружено присутствие Ti^{3+} в образце после термообработки при температуре 450 °С с содержанием менее 1 ат.%. Присутствие Ti^{3+} в образце НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$ можно объяснить включением атомов азота и фтора на позиции кислорода с образованием соединения $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$. Наличие ионов Ti^{3+} на поверхности фотокатализатора играет значительную роль, поскольку они являются активными центрами для адсорбции кислорода, а также ловушками для улавливания электронов, что в свою очередь предотвращает рекомбинацию пары h^+ и e^- .

Оценку механической прочности сцепления покрытий с подложкой проводили в соответствии с ГОСТ 9.302-88. Согласно проведенным испытаниям полученные образцы обладают достаточной прочностью для использования в качестве фотокатализатора.

Фотокаталитические свойства образцов были исследованы в реакции окисления метиленового голубого (МГ) в водном растворе. Установлена взаимосвязь между геометрическими характеристиками нанотрубок и фотокаталитической активностью образцов НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$. Наибольшую активность проявил образец, состоящий из нанотрубок с внутренним диаметром 115 нм, толщиной стенок 10 нм и длиной 26 мкм. Установлено, что с увеличением диаметра нанотрубок их фотокаталитическая активность возрастает, что связано с улучшением проникновения света вглубь фотокатализатора и облегчением диффузии внутри нанотрубок.

С помощью низкотемпературной адсорбции азота и газовой пикнометрии были определены основные текстурные характеристики образца НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$, проявляющего наибольшую ФК активность. Удельная площадь поверхности образца

составила $20,4 \text{ м}^2/\text{г}$, кажущаяся плотность – $2,34 \text{ г}/\text{см}^3$, истинная плотность – $3,98 \text{ г}/\text{см}^3$, удельный объем пор – $0,18 \text{ см}^3/\text{г}$, удельный вес покрытия – $5,2 \text{ мг}/\text{см}^2$.

Экспериментально определено, что наибольшей ФК активностью обладает образец, обработанный при $450 \text{ }^\circ\text{C}$ в потоке азота ($10 \text{ мл}/\text{мин}$) в течение 1 часа при нагревании в потоке воздуха ($10 \text{ мл}/\text{мин}$) со скоростью $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. При более высоких температурах наблюдается удаление допирующих добавок и происходит активный рост кристаллитов, что в свою очередь приводит к понижению ФК активности. Согласно данным ДЭ размер кристаллитов в образце составил $5,14 \text{ нм}$ при толщине стенки нанотрубок TiO_2 10 нм . Элементный состав полученного фотокатализатора представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Данные элементного состава образцов НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$

Образец	Метод анализа	Содержание элемента, мас.%				
		C	N	O	F	Ti
НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$ - $25 \text{ }^\circ\text{C}$	РФЭС	-	0,77	36,92	7,88	54,43
	EDX	-	-	36,00	7,81	56,19
	CHNS	4,55	1,06	-	-	-
НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$ - $450 \text{ }^\circ\text{C}$	РФЭС	-	0,38	42,46	0,96	56,20
	EDX	-	-	43,73	1,03	55,24
	CHNS	0,05	0,45	-	-	-

Согласно данным, представленным в таблице 1, в образце при таком режиме обработки полностью отсутствуют остатки органического электролита. Содержание азота и фтора составляет $0,77 \text{ мас. \%}$ и $7,88 \text{ мас. \%}$, соответственно.

С помощью УФ-ВИД спектроскопии доказано, что водный раствор, содержащий краситель МГ, после фотокаталитической обработки не проявляет оптической активности в диапазоне $200 - 900 \text{ нм}$, что свидетельствует о разрушении молекул МГ и продуктов его деструкции до CO_2 и H_2O . С помощью метода ГХ – МС подтверждено, что окисление МГ протекает до полной минерализации, что исключает выделения вредных соединений в окружающую среду и обеспечивает экологическую безопасность процесса.

При облучении УФ (30 Вт) и видимым светом (300 Вт) выполнено сравнение ФК активности полученных образцов с эталоном, в качестве которого был выбран порошкообразный TiO_2 марки P25, выпускаемый фирмой Evonik Industries (Германия). Проведенные эксперименты показали, что при использовании УФ и видимого излучения для активации катализатора скорость окисления МГ на образце НТП $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$ в 10 раз выше, чем на образце P25, а при облучении только УФ – светом – в 2,75 раза.

На примере реакции ФК разложения воды на молекулярные водород и кислород, определена степень преобразования световой энергии на НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$, которая достигла 12 %. В качестве источника света использовали облучатель, симулирующий солнечный спектр с энергетической освещенностью 45 мВт/см^2 .

3.3. Композитные фотокатализаторы на основе нанотрубок TiO_2 и наночастиц Pt и Ru для процесса восстановления CO_2

В третьем разделе представлен разработанный способ получения композитного фотокатализатора на основе НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$ и наночастиц Pt и Ru. Образцы НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$ модифицировали наночастицами металлов двумя способами: 1 – методом магнетронного напыления Pt (НТП М-Pt/ $\text{TiO}_2(\text{N,F})$); 2 – методом пропитки НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$ растворами ацетилацетонатов Ru и Pt в дихлорметане с последующей термообработкой и активацией поверхности катализатора (НТП П-Pt/ $\text{TiO}_2(\text{N,F})$ и НТП П-Ru/ $\text{TiO}_2(\text{N,F})$) в потоке азотоводородной смеси.

С помощью ПЭМ установлено, что частицы металлов частично покрывают поверхность нанотрубок TiO_2 тонким слоем. Методом РФА было определено, что образцы, модифицированные первым способом, содержат платину в виде металла, а при использовании второго метода отмечается наличие металла и следовых количеств оксидных форм. С помощью РФЛА установлено, что метод пропитки обеспечивает равномерное распределение элементов по длине нанотрубок, а при магнетронном нанесении содержание платины снижается по мере движения ко дну нанотрубок.

ФК восстановление CO_2 осуществляли в атмосфере, насыщенной парами воды, при облучении симулированным солнечным светом (45 мВт/см^2). Процесс проводили в специально разработанном реакторе с объемом реакционной зоны – $20,4 \text{ см}^3$. Анализ продуктов реакции осуществляли методом ГХ.

С помощью методов ГХ и ГХ – МС установлено, что в указанных условиях продуктами ФК восстановления CO_2 на поверхности НТП Me/ $\text{TiO}_2(\text{N,F})$ являются CH_4 , CH_3OH , H_2 , CO и следовые количества других углеводородов с молекулярной массой менее 50 г/моль . Качественный состав продуктов на разных фотокатализаторах был практически идентичным, основным отличием являлось содержание основного компонента – метана.

Предварительные эксперименты показали, что выход метана в процессе ФК восстановления CO_2 на поверхности чистого НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$ с площадью 4 см^2 составил 50 ppm за 5 часов. Это подтверждает литературные данные о необходимости модифицирования поверхности TiO_2 металлическими частицами, с целью локализации электронов на поверхности катализатора и улучшения ФК активности

НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$. Следует отметить, что полученные композитные фотокатализаторы проявляют более низкую ФК активность в реакции окисления МГ, чем исходные образцы НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$.

Установлено, что эффект ускорения ФК реакции восстановления CO_2 отчетливо проявляется лишь при определенном содержании металла. Максимальный выход метана для образцов НТП М-Pt/ $\text{TiO}_2(\text{N,F})$, НТП П-Pt/ $\text{TiO}_2(\text{N,F})$ и НТП П-Ru/ $\text{TiO}_2(\text{N,F})$ составил ($\text{ppm}/\text{cm}^2 \cdot \text{ч}$): 1 мас.% Pt – 196; 0,5% мас.% Pt – 102; 0,5% мас.% Ru – 109. Дальнейшее увеличение содержания металлических частиц приводит к уменьшению выхода метана, что говорит о блокировании поверхности нанотрубок TiO_2 и экранировании светового потока. Необходимо также отметить, что при проведении процесса в условиях отсутствия света образование углеводородов не происходит.

Установлено, что интенсивность массообмена оказывает значительное влияние на выход метана. На рисунке 4 представлены кривые выхода метана от продолжительности синтеза в различных условиях массообмена.

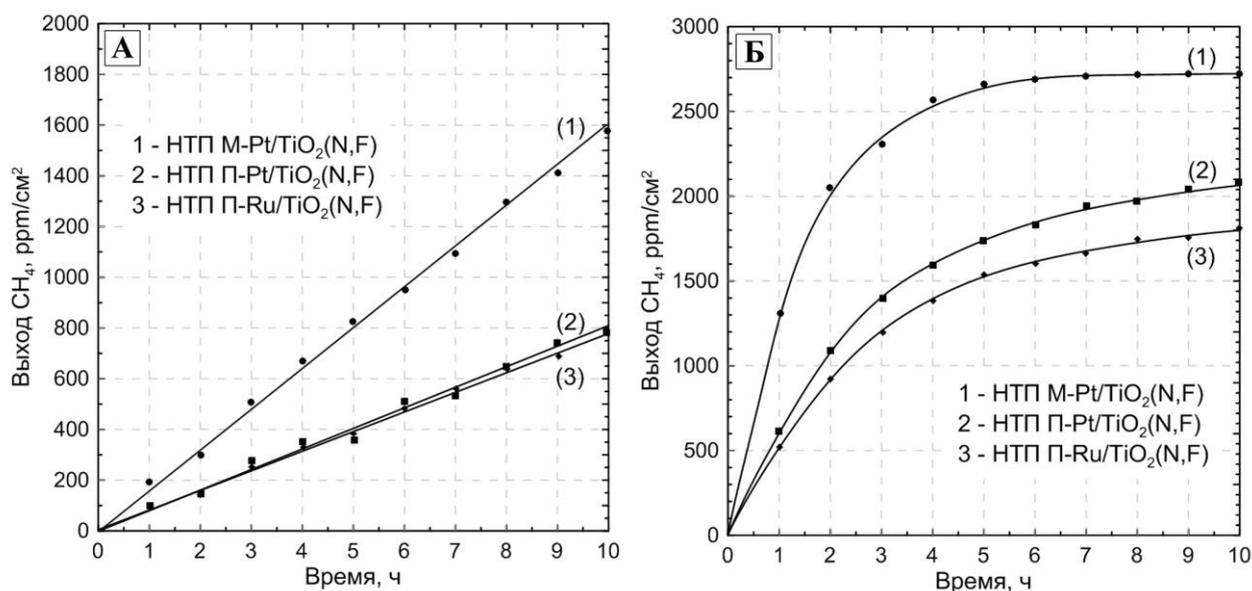


Рисунок 4 – Зависимость выхода метана от времени облучения реактора:

a – без циркуляции газа, *б* – с циркуляцией газа

Использование циркуляции газа (рисунке 4) приводит к значительному увеличению выхода метана. Это объясняется тем, что в условиях интенсивного массообмена, продукты восстановления не задерживаются внутри нанотрубок и не подвергаются ФК окислению. Скорость образования метана в условиях циркуляции газа составила, $\text{ppm}/\text{cm}^2 \cdot \text{ч}$ ($\text{мкмоль}/\text{г} \cdot \text{ч}$): 1300 (227) на НТП М-Pt/ $\text{TiO}_2(\text{N,F})$, 580 (101) на НТП П-Pt/ $\text{TiO}_2(\text{N,F})$ и 700 (113) на НТП П-Ru/ $\text{TiO}_2(\text{N,F})$. Сравнение полученных результатов с представленными в литературе данными показало, что скорость

образования метана на образце НТП М-Pt/TiO₂(N,F) при ФК восстановлении CO₂ в вышеуказанных условиях более чем в 2 раза больше значения, полученного другими исследователями (106 мкмоль/г·ч).¹

Выводы

1. Разработана технология получения наноструктурированного покрытия из TiO₂ анодным окислением технического титана марки ВТ – 1.0. Покрытия состоят из расположенных перпендикулярно поверхности металлического титана нанотрубок TiO₂ с высокой степенью упорядоченности. Внутренний диаметр нанотрубок составляет от 40 нм до 135 нм, толщина стенок – от 5 до 40 нм, длина – от нескольких десятков нанометров до 80 мкм.
2. Установлена взаимосвязь геометрических характеристик нанотрубок TiO₂ с параметрами получения покрытия. Нанотрубки характеризуются весьма узким распределением по геометрическим характеристикам, высокой механической прочностью и достаточно большой адгезией, что обеспечивает их эффективное применение в фотокаталитических процессах.
3. Разработан метод допирования нанотрубок TiO₂ атомами азота и фтора путем термолиза частиц (NH₄)₂[TiF₆], предварительно нанесенных на внутреннюю поверхность нанотрубок. Образование наночастиц TiO_xN_yF_z размером до 5 нм на внутренней поверхности нанотрубок доказано с помощью ряда современных аналитических методов.
4. Методом спектроскопии диффузного отражения показано, что нанесение наночастиц TiO_xN_yF_z на поверхность нанотрубок TiO₂ значительно (на 200 нм) расширяет спектр поглощения покрытия в диапазоне 300 – 700 нм относительно исходного нанотрубчатого покрытия.
5. Методами дифракции электронов, рентгенографического и термического анализа установлено, что термообработка образцов в потоке воздуха при их нагревании до 450 °С со скоростью 5 °С/мин приводит к полному термолизу (NH₄)₂[TiF₆] до TiO_xN_yF_z и кристаллизации нанотрубок в фазу анатаз. Показано, что для полного удаления органической составляющей электролита, термообработку покрытий необходимо проводить в кислородсодержащей среде.
6. В реакции фотокаталитического окисления метиленового голубого определено, что покрытия, обработанные при 450 °С, обладают наибольшей фотокаталитической активностью. При более высоких температурах наблюдается

¹ Roy S.C., Varghese O.K., Paulose M., Grimes C.A. Toward Solar Fuels: Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Hydrocarbons // Nano Letters. 2010. V.4. №3. P. 1259-1278.

удаление допирующих добавок и происходит активный рост кристаллитов, что в свою очередь приводит к понижению фотокаталитической активности.

7. Методами низкотемпературной адсорбции азота и газовой пикнометрии впервые определены основные текстурные характеристики синтезированных образцов. Для полученных покрытий удельная площадь поверхности (по БЭТ) составила $20 \text{ м}^2/\text{г}$, а удельный объем пор (по данным кажущейся и истинной плотности) – $0,18 \text{ см}^3/\text{г}$.
8. Установлена взаимосвязь геометрических характеристик нанотрубок, допированных атомами азота и фтора, с их фотокаталитической активностью в реакции окисления метиленового голубого в водном растворе под действием видимого и ультрафиолетового излучения. Определены параметры нанотрубок, при которых наблюдается максимальная фотокаталитическая активность покрытий – внутренний диаметр 115 нм , толщина стенок 10 нм и длина нанотрубок 26 мкм .
9. Сравнения фотокаталитической активности образцов показало, что образцы, разработанные в настоящей работе, значительно превосходят образец P-25. За одинаковое время процесса, степень окисления метиленового голубого составила 94% , 30% и 26% на НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$, НТП TiO_2 и P25, соответственно, под действием ультрафиолетового и видимого излучения. При воздействии только ультрафиолетовым светом степень окисления составила 70% , 50% и 35% на НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$, НТП TiO_2 и P25, соответственно.
10. Разработан новый способ получения нанокompозитных фотокатализаторов на основе наночастиц металлов (Ru, Pt) и НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$, основанный на термолизе ацетилацетонатных комплексов соответствующих металлов, на поверхности НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$ с последующей активацией в потоке азотоводородной смеси.
11. Показано, что модифицирование образцов НТП $\text{TiO}_2(\text{N,F})$ частицами металлов платины и рутения значительно увеличивает восстановительные свойства катализаторов в реакции фотокаталитического восстановления CO_2 . Впервые выход метана в реакции фотокаталитического восстановления CO_2 составил $227 \text{ мкмоль}/\text{г}\cdot\text{ч}$, что в 2 раза больше лучшего результата ($106 \text{ мкмоль}/\text{г}\cdot\text{ч}$), достигнутого в этом процессе.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Михайличенко А.И., Морозов А.Н. Получение высокоупорядоченных нанотрубчатых пленок из диоксида титана // Перспективные материалы. 2013. № 5. С. 74-78.
2. Морозов А.Н., Михайличенко А.И. Исследование влияния геометрических размеров нанотрубок TiO_2 на их фотокаталитическую активность // Химическая промышленность сегодня. 2013. № 10 С. 3-9.

3. Морозов А.Н., Михайличенко А.И. Синтез наноструктурированного диоксида титана на поверхности металлического титана для фотокатализа //Химическая технология: Тез. докл. IV Всерос. конф. Москва, 2012. С. 584-587.
4. Морозов А.Н., Михайличенко А.И. Получение нанотрубчатых пленок диоксида титана. // Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества: Тез. докл. III Всерос. мол. конф. Москва, 2012. С. 416-418.
5. Морозов А.Н., Михайличенко А.И. Разработка фотокатализатора на основе нанотрубчатых пленок TiO_2 , активных в видимой области спектра // Катализ: от науки к промышленности: Тез. докл. II Всерос. науч. конф. Томск, 2012. С. 176-178.
6. Морозов А.Н., Михайличенко А.И. Фотокаталитическое окисление органических веществ в водных растворах // Успехи в химии и химической технологии МКХТ 12: Тез. докл. VIII Межд. конг. мол. уч. Москва, 2012. Т. XXVI. № 8. С. 38-43.
7. Морозов А.Н., Михайличенко А.И. Получение наноструктурированных высокоупорядоченных пленок диоксида титана // Успехи в химии и химической технологии МКХТ 12: Тез. докл. VIII Межд. конг. мол. уч. Москва, 2012. Т. XXVI. № 11. С. 30-34.
8. Морозов А.Н., Михайличенко А.И. Особенности термического поведения нанотрубчатых покрытий TiO_2 , допированных фтором и азотом // Высокие технологии в современной науке и технике: Тез. докл. II Всерос. науч. конф. Томск, 2013. Т. 2. С. 94-97.
9. Морозов А.Н., Михайличенко А.И. Получение нанотрубчатых покрытий TiO_2 , допированных атомами фтора и азота // Успехи химической физики: Тез. докл. II Всерос. науч. конф. Черноголовка, 2013. С. 214.
10. Morozov A.N., Mikhaylichenko A.I. Highly ordered TiO_2 nanotube arrays: factors affecting their morphology // Book of abstracts 17th International zeolite conference «Zeolites and ordered porous materials: bridging the gap between nanoscience and technology», Moscow, Russia, 7-12 July 2013. P. 181.
11. Морозов А.Н., Михайличенко А.И. Получение и исследование нанотрубчатых покрытий TiO_2 с повышенной прочностью // Деформация и разрушение материалов и наноматериалов: Тез. докл. V Международная конференция. Москва, 2013. С. 476-478.
12. Морозов А.Н. Получение наноструктурных пленок $TiO_2(N,F)$ с пространственно упорядоченной структурой для фотокатализа // Физико-химия и технология неорганических материалов: Тез. докл. X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов. Москва, 2013. С. 410-411.