

На правах рукописи



КОЛЕСНИК ИРИНА ВАЛЕРЬЕВНА

**МЕЗОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА
ТИТАНА**

Специальность

02.00.21 – химия твёрдого тела

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Москва - 2010

Работа выполнена на факультете наук о материалах и на кафедре неорганической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научные руководители:

доктор химических наук, академик РАН
Третьяков Юрий Дмитриевич

кандидат химических наук, доцент
Лукашин Алексей Викторович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Зверева Ирина Алексеевна
Санкт-Петербургский государственный
университет

доктор химических наук, профессор
Романовский Борис Васильевич
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова

Ведущая организация:

**Институт проблем химической физики
РАН**

Защита состоится «2» апреля 2010 года в 16⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 501.002.05 по химическим наукам при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские Горы, дом 1, строение 73 (лабораторный корпус Б) факультет наук о материалах МГУ, ауд. 235.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета
МГУ им. М.В. Ломоносова

Автореферат разослан «2» марта 2010 года

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 501.002.05
кандидат химических наук



Е.А. Еремина

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Материалы на основе диоксида титана привлекают пристальное внимание ученых по всему миру благодаря набору уникальных физико-химических характеристик, включая близкие термодинамические параметры полиморфных модификаций TiO_2 , высокую прочность связи Ti-O, невысокие окислительно-восстановительные потенциалы переходов между состояниями с различными степенями окисления. Все это определяет широкие перспективы и существующие технологические применения материалов на основе диоксида титана в каталитических и адсорбционных процессах. Так, оксид титана является наиболее перспективным фотокатализатором очистки воды от технологических загрязнений.

Фотокаталитическая очистка воды имеет целый ряд преимуществ перед используемыми в настоящее время методами, включая приемы озонирования и хлорирования. Мировым научным сообществом ведется активный поиск путей создания высокоэффективных фотокатализаторов, при этом, одними из наиболее перспективных подходов являются наноструктурирование, пространственное разделение зарядов в частицах, а также легирование материала с целью смещения области поглощения в область видимого диапазона солнечного спектра. Наибольшие перспективы применения принадлежат наноструктурированному диоксиду титана со смешанной кристаллической структурой, вследствие его относительной дешевизны, развитой поверхности и достаточно высокой эффективности при окислении органических или биологических объектов. Управляющими параметрами при применении оксида титана в катализе являются пористость, удельная площадь поверхности, степень кристалличности и соотношение кристаллических модификаций (анатаза, рутила, брукита).

Одним из перспективных способов получения материалов, характеризующихся крайне высокой удельной поверхностью и обладающих порами заданного размера и формы, является темплатный синтез. Темплат, или шаблон, является центром, вокруг которого организуются основные структурные единицы матрицы и формируется каркас. Удаление темплата приводит к образованию структуры, комплиментарной структуре темплата, тем самым формируя пористый материал, полости которого в точности повторяют размер и форму используемого шаблона.

Введение допирующих примесей определяет возможность управления электронной структурой мезопористых материалов на основе диоксида титана. Изучение влияния факторов, которые сопутствуют допированию (изменение оптических свойств, концентрации дефектов, а в ряде случаев – микроструктуры и фазового состава) позволит разработать направленные методы управления функциональными свойствами фотокатализаторов на основе TiO_2 .

Как правило, фотокатализаторы на основе оксида титана получают в виде порошков, что затрудняет практическое применение этого класса материалов в

технологии. Наиболее целесообразным для фотокаталитических применений оксида титана является формирование мембран и покрытий, так как в этом случае отсутствуют проблемы, связанные с выделением порошка из суспензии в случае проведения катализа в жидкой среде и с освещением катализатора в случае катализа в газовой фазе. В связи с этим, большой интерес представляет разрабатываемый в настоящей работе электрохимический метод синтеза мембран диоксида титана путем анодного окисления металла в растворяющих электролитах, позволяющий получать пористые пленки с ориентированными строго перпендикулярно поверхности цилиндрическими пора́ми заданного диаметра.

Уникальная микро- и мезоструктура мезопористых материалов на основе диоксида титана в сочетании со значительной адсорбционной активностью и высоким содержанием кислотных центров на поверхности TiO_2 определяет возможность создания эффективных катализаторов окисления, обладающих высокой селективностью и активностью при низкой температуре. Особый интерес в данном случае представляет создание нанокмозитов на основе мезопористого оксида титана, содержащего каталитически-активные центры Au, Au/Pd и Au/Ag.

Цель работы:

Целью работы являлась разработка методов синтеза мезо- и макропористого диоксида титана с заданным размером пор и нанокмозитов на его основе, исследование их структуры и функциональных свойств, а также, установление корреляции между составом, структурой и каталитическими свойствами полученных материалов.

Для достижения этой цели решались следующие задачи:

- синтез мезопористого оксида титана и пленок пористого оксида титана;
- синтез нанокмозитов на основе оксида титана;
- выявление влияния условий синтеза на состав и структуру оксида титана и нанокмозитов на его основе;
- установление корреляции между составом, структурой и функциональными (в т.ч. каталитическими) свойствами оксида титана и нанокмозитов на его основе.

В качестве объектов исследования были выбраны как чистый, так и допированный азотом или катионами марганца, железа, хрома, и ванадия диоксид титана с различной пористостью, а также нанокмозиты на его основе: Au/ TiO_2 , AuPd/ TiO_2 и AuAg/ TiO_2 .

Научная новизна работы сформулирована в виде следующих положений, которые выносятся на защиту:

1. В работе предложен и успешно реализован темплатный метод синтеза мезопористого оксида титана со структурой анатаза/брукита, характеризующийся высокой удельной площадью поверхности ($300 \text{ м}^2/\text{г}$) и узким распределением пор по размерам ($d_{\text{cp}} = 3,4 \pm 0,4 \text{ нм}$).

2. Показано, что допирование мезопористого TiO_2 катионами Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{5+} , Mn^{2+} не оказывает существенного влияния на пористую микроструктуру и фазовый состав оксида титана. Допирование сопровождается появлением поглощения в видимой области спектра, которое относится к переходам на примесные уровни M^{n+} в структуре TiO_2 , а также, дефектным уровням центров окраски, при этом ширина запрещенной зоны оксида титана не изменяется. Показано, что введение примеси подавляет фотокаталитическую активность. Установлено, что допирование Cr^{3+} подавляет образование O^{2-} и ОН-радикалов, образующихся в результате взаимодействия фотоиндуцированных электронов и дырок с адсорбированным кислородом и поверхностными ОН-группами.

3. Разработан метод допирования мезопористого TiO_2 азотом в мягких условиях, который не приводит к изменению микроструктуры пор. Показано, что азот внедряется в междоузельные позиции. При этом не происходит изменения ширины запрещенной зоны, а появление оптического поглощения обусловлено дефектными уровнями кислородных вакансий и F-центров. Установлено, что допирование азотом подавляет фотокаталитическую активность в видимой области.

4. Разработан метод синтеза золотосодержащих наноконпозитов на основе мезопористого TiO_2 . Показано, что полученные наноконпозиты являются перспективными катализаторами для реакции селективного окисления СО в присутствии водорода. Методом совместного осаждения впервые синтезирован золото-серебряный катализатор, обладающий 100% селективностью.

5. Исследован механизм образования пористого оксида титана в ходе анодного окисления во фтор-содержащих электролитах, основанный на формировании оксидов титана со степенями окисления, меньшими +4. На основании этого механизма разработан метод синтеза керамических мембран на основе пористого TiO_2 обладающих прочностью, достаточной для использования в баромембранных процессах в качестве катализатора или носителя катализатора с контролируемой пористостью, впервые измерена газопроницаемость таких мембран.

Практическая значимость работы:

1. Разработан метод синтеза пленок пористого оксида титана методом анодного окисления, позволивший получить пленки с контролируемым размером пор и толщиной более 100 мкм, обладающие высокой механической прочностью. Полученные образцы обладают уникальной структурой, состоящей из цилиндрических пор, ориентированных перпендикулярно по отношению к плоскости пленки, что делает их перспективными компонентами для мембранных катализаторов и селективных мембран с высокой газопроницаемостью.

2. Разработаны методы синтеза чистого и допированного мезопористого диоксида титана с узким распределением пор по размерам и высокой удельной площадью поверхности. Показано, что мезопористый диоксид титана, обладает

высокой фотокаталитической активностью (до $5,24 \text{ мин}^{-1}$ в реакции окисления метилового оранжевого) при облучении видимым светом.

3. Разработаны методы синтеза золотосодержащих нанокomпозитов на основе мезопористого TiO_2 . Показано, что катализатор, содержащий 0,6% Au и 0,1% Ag, обладает 100% селективностью по отношению к окислению CO.

Результаты, полученные в настоящей работе, нашли отражение в курсах лекций “Перспективные неорганические материалы со специальными функциями”, “Физикохимия и технология материалов”, “Функциональные наноматериалы”, читаемых на Химическом факультете и Факультете наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова. Кроме того, результаты работы используются при постановке задач специализированного практикума по неорганической химии.

Результаты работы могут быть использованы в организациях, применяющих методы синтеза наноструктурированных фотокаталитических материалов и исследования их структуры, состава и функциональных свойств, включая Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Санкт-Петербургский государственный университет, Институт общей и неорганической химии РАН, Институт катализа СО РАН, Институт химии твердого тела СО РАН, Институт химической физики РАН, Институт кристаллографии РАН, Институт проблем химической физики РАН.

Апробация работы:

Результаты работы были представлены на трех ежегодных собраниях Европейского Общества Материаловедов E-MRS 2007, 2008, 2009 (Страсбург, Франция), конференции E-MRS-Fall Meeting (Варшава, Польша 2008), IV конференции International Conference of Materials for Advanced Technologies (Сингапур, 2007), втором международном симпозиуме “Advanced micro- and mesoporous materials” (Варна, Болгария, 2007), VII Международной конференции Solid State Chemistry (Пардубице, Чехия 2006), XVIII менделеевском конгрессе по общей и прикладной химии (Москва, 2007), Международных конференциях студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “Ломоносов-2007, 2008”, конференциях «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в материаловедении» (Воронеж, 2007, 2009), конференции E-MRS-Fall Meeting (Варшава, Польша 2008), конференции НАНО-2009 (Екатеринбург 2009), летней школе CLEAR Summer Student School (Греция 2009), V международной конференции GOLD-2009 (Гейдельберг, Германия 2009).

Публикации: Материалы диссертационной работы опубликованы в 26 работах, в том числе в 4 статьях в научных журналах и 22 тезисах докладов на международных и всероссийских научных конференциях.

Вклад автора в разработку проблемы: В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором в период 2006-2009 г. на факультете наук о материалах и кафедре неорганической химии химического факультета Московского государственного

университета им. М.В. Ломоносова. Личный вклад автора состоит в разработке экспериментальных методик, непосредственном проведении экспериментов, обработке, анализе и обобщении полученных данных. Часть экспериментального материала получена на установках Европейского центра синхротронного излучения (ESRF, Франция) и исследовательского нейтронного реактора FRG-1 (GKSS, Германия) при участии С.В. Григорьева, Н.А. Григорьевой, А.В. Петухова, Д.В. Белова, К.О. Квашниной, Н. Eckerlebe, D. Detollenaere, W.G. Bouwman и M. Sharp. В выполнении отдельных разделов работы принимали участие студенты Петухов Д.И., Харламова М.В., Чеботаева Г.С., Овчинников А.В., Булдаков Д.А. и Черник А.А., у которых автор был руководителем курсовых и научных работ. Исследование фотокаталитической активности проводили в ИОНХ РАН совместно с Шапоровым А.С., измерение спектров ЭПР проводили на оборудовании Центра коллективного пользования физического факультета МГУ совместно с Константиновой Е.А., измерение спектров РФЭС проводили в Государственном научно-исследовательском и проектном институте редкометаллической промышленности совместно с Яшиной Л.В. Автор непосредственно принимал участие в подготовке и проведении измерений, а также, самостоятельно обрабатывал экспериментальные данные.

Работа проведена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты №06-08-01443, №09-03-12246, №09-08-01222), Федерального агентства по науке и инновациям (гос. контракты №02.513.11.3400, № 02.513.12.3017), программы Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере «У.М.Н.И.К.» и стипендии компании Хальдор Топсе для аспирантов, работающих в области катализа.

Объем и структура работы: Диссертационная работа изложена на 155 страницах машинописного текста, иллюстрирована 108 рисунками и 24 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 171 ссылку.

Работа состоит из введения, трех глав (обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение), выводов, списка цитируемой литературы и приложения.

Содержание работы

1. Введение

Во введении обоснована актуальность темы представляемой работы, сформулирована цель, показана научная новизна и практическая значимость исследования.

2. Литературный обзор

В литературном обзоре рассмотрены особенности кристаллической структуры полиморфных модификаций диоксида титана (анатаза, брукита и рутила), их термодинамическая стабильность и функциональные свойства в

зависимости от размера частиц. Детально обсуждаются химические аспекты методов синтеза пористых материалов с контролируемой пористой структурой. В разделе, посвященном темплатному методу синтеза мезопористых оксидных материалов, рассмотрены основные особенности золь-гель процессов, происходящих при гидролизе металл-содержащих прекурсоров, а также механизмы образования мезопористых структур. В разделе, посвященном анодному окислению, описаны основные достижения и проблемы, связанные с контролем параметров структуры пористых пленок TiO_2 в ходе анодирования. В заключительной части литературного обзора рассмотрены перспективные области применения пористого оксида титана в составе фотокаталитически активных материалов и носителей катализаторов окисления. На основании анализа литературных данных сформулированы основные проблемы в рассматриваемой области и поставлены задачи исследования.

3. Экспериментальная часть.

Темплатный метод синтеза мезопористого TiO_2

Темплатный метод синтеза мезопористого TiO_2 заключался в проведении гидролиза $Ti(O^iPr)_4$ в водной среде ($pH = 2$) в присутствии поверхностно-активного вещества – блок-сополимера состава $HO(-CH_2-CH_2-O-)_{20}(-CH_2-CH(CH_3)-O)_{70}(-CH_2-CH_2-O-)_{20}H$ (Pluronic P123). Для синтеза мезопористого TiO_2 , допированного Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} и V^{5+} в реакционную смесь до проведения гидролиза добавляли растворы $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и NH_4VO_3 соответственно. Заложенные содержания примесей составляли 0,05, 0,1, 0,5, 1 и 3 мольн. %. Удаление темплата осуществляли путем термической обработки в токе кислорода или экстракции по методу Сокслетта. Синтез мезопористого TiO_2 , допированного азотом проводили путем пропитки мезопористого TiO_2 , из которого предварительно был удален темплат, гидратом гидразина $N_2H_4 \cdot H_2O$, с последующим отжигом в инертной атмосфере.

Композиты Au/мезопористый TiO_2

Для синтеза золотосодержащих композитов использовали два прекурсора: $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ и $[Au(NH_3)_3OH](NO_3)_2$, нанесение осуществляли из водных растворов при контролируемых значениях pH и температуры. После проведения осаждения полученные образцы тщательно промывали от посторонних ионов, удаление воды проводили методом сублимационной сушки. В ходе проведения синтеза и последующего хранения образцы предохраняли от воздействия света.

Анодное окисление

Пленки пористого оксида титана получали методом анодного окисления металлического титана в двухэлектродной ячейке. Был использован электролит, содержащий 0,5 % масс. NH_4F , 3,5 % масс. H_2O и 96 % масс. $C_2H_6O_2$ (этиленгликоля). В качестве анода использовали предварительно отполированные пластины металлического титана, в качестве катода – платиновую фольгу; напряжение между электродами варьировали в диапазоне 10-70 В. Для синтеза механически прочных пленок, синтез проводили в два этапа. После проведения первого окисления в вышеописанных условиях,

образовавшуюся оксидную пленку удаляли путем обработки в 0,3 М щавелевой кислоте, а затем проводили анодирование повторно.

Образец сравнения

В качестве образца сравнения в работе был использован коммерчески доступный порошок диоксида титана производства компании Evonic-Degussa марки Aeroxide TiO₂ P25. Согласно данным производителя и выполненным в работе измерениям, он представляет собой слабо агрегированный порошок, площадь поверхности составляет 50 м²/г, фазовый состав – 25% рутила и 75% анатаза. Далее для краткости используется обозначение P25.

Методы исследования.

В работе был использован широкий круг аналитических методов, направленных на изучение:

1. процесса формирования структуры: лазерная корреляционная спектроскопия;

2. структуры и состава материалов: рентгенофазовый анализ (РФА), растровая электронная микроскопия (РЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), дифракция электронов, рентгеноспектральный микроанализ, малоугловая дифракция рентгеновского излучения/нейтронов (МУРРИ, МУРН), термогравиметрический и дифференциальный термический анализ (ТГА, ДТА), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), инфракрасная Фурье-спектроскопия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой;

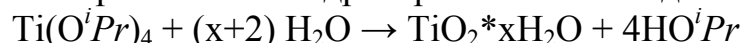
3. изучение функциональных свойств полученных материалов, включая оптические (спектроскопия в УФ- и видимой областях), фотокаталитическую активность (реакция деградации метилового оранжевого в водной суспензии катализатора, фотометрия), каталитическую активность (реакции окисления СО и селективного окисления СО в присутствии Н₂, газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия), газопроницаемость мембран (газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия).

4. Результаты и обсуждение.

Мезопористый диоксид титана.

На первом этапе работы мезопористый диоксид титана был синтезирован и использован методом темплатного синтеза. Структура и фазовый состав мезопористого TiO₂ были охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофазового анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии.

В ходе синтеза мезопористого TiO₂ происходит гидролиз изопропилата титана с образованием гидратированного оксида титана:



При этом происходит образование олигомерных титан-содержащих частиц, которые взаимодействуют с мицеллами темплата и образуют мезопористую структуру.

Таблица 1. Характеристики, рассчитанные из данных низкотемпературной адсорбции азота и рентгеновской дифракции.

Образец	S_v , м ² /г	V_v , см ³ /г	Средний диаметр пор, нм	ОКР, нм (±1 нм)		Состав, % (±10%)
				анатаз	брукит	
Мезопористый TiO ₂	--	--	--	анатаз	3	100
После отжига в токе O ₂ , 180°C	280	0,36	3,4±0,5	анатаз	5	90
				брукит	4	10
После отжига в токе O ₂ , 250°C	300	0,37	3,4±0,4	анатаз	5	90
				брукит	4	10
Экстракция и отжиг в токе O ₂ , 180°C	270	0,34	3,4±0,4	анатаз	5	40
				брукит	5	60

Следует отметить, что использованный в работе в качестве темплата блок-сополимер может быть удален из структуры мезопористого TiO₂ путем отжига при достаточно низких температурах. Так, уже после отжига при 180°C удельная площадь поверхности полученного материала составляет 280 м²/г, а при 250°C – 300 м²/г (табл. 1). Согласно данным рентгенофазового анализа, полученные образцы содержат смесь двух метастабильных фаз – анатаза (90 % масс.) и брукита (10 % масс.), средний размер ОКР для которых составляет 5 нм и 4 нм соответственно.

Кроме удаления темплата путем термической обработки, в работе также был предложен метод, связанный с удалением темплата путем экстракции методом Сокслетта. Полученный таким образом мезопористый диоксид титана обладает теми же параметрами пористой структуры, что и мезопористый TiO₂ после отжига, однако соотношение кристаллических фаз в его составе изменяется: после отжига получаемый материал содержит 40 % масс. брукита и 60 % масс. анатаза. Следует также отметить, что все полученные образцы обладают достаточно узким распределением пор по размерам, а их средний диаметр соответствует 3,4 нм (табл. 1).

Фотокаталитическая активность мезопористого TiO₂, отожженного при 250°C, была измерена в модельной реакции разложения метилового оранжевого

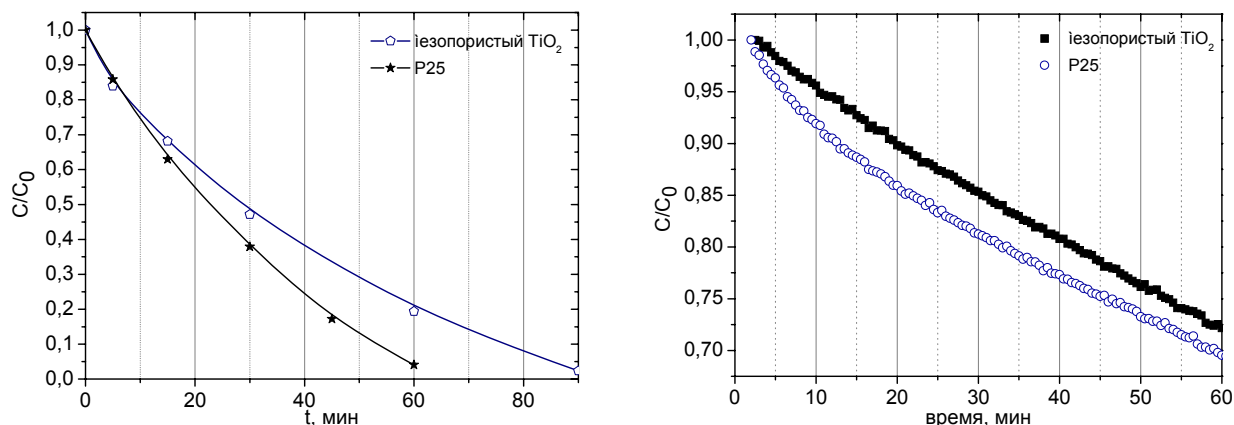


Рис. 1. Фотокаталитическая активность образцов в реакции окисления метилового оранжевого, $\lambda = 312$ нм (а); ксеноновая лампа (б).

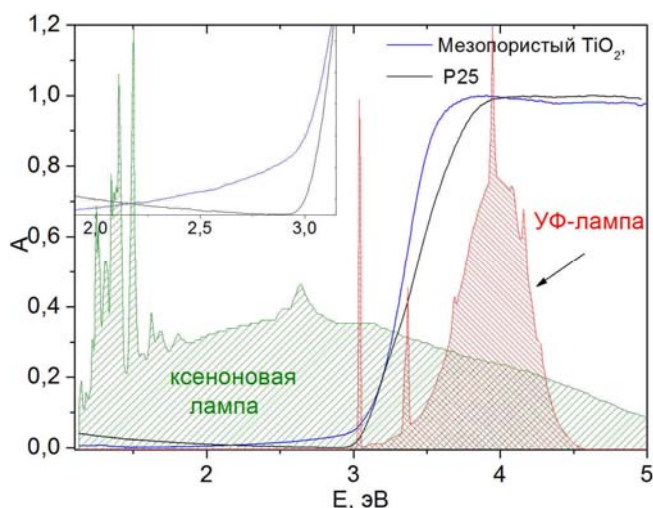


Рис. 2. Спектры оптического поглощения образцов диоксида титана и спектры излучения УФ- и ксеноновой ламп при облучении УФ-светом с длиной волны 312 нм и светом ксеноновой лампы (рис. 1, 2).

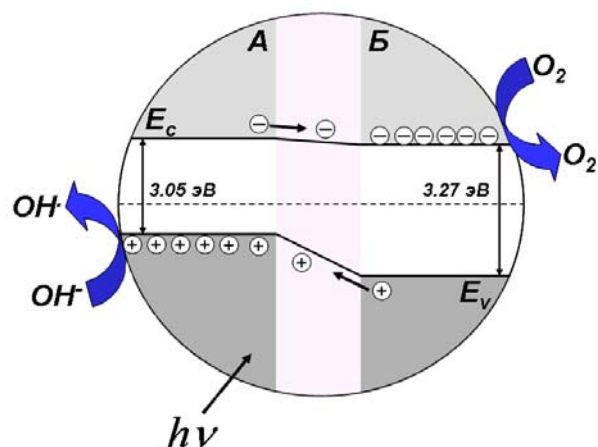


Рис. 3. Фотокатализ на TiO_2 содержащего сопряженные фазы анатаза (А) и брукита (Б)

Полученные данные свидетельствуют о том, что мезопористый диоксид титана обладает достаточно высокой каталитической активностью в реакции окисления метилового оранжевого. В то же время при возбуждении ультрафиолетовым излучением его активность оказывается ниже, чем активность фотокатализатора P25. Это может быть связано с тем, что мезопористый диоксид титана содержит дефекты, которые могут служить ловушками и центрами рекомбинации носителей заряда. Действительно, сравнение спектров поглощения этих образцов в УФ и видимой области иллюстрирует наличие уровней в запрещенной зоне мезопористого TiO_2 проявляющееся в поглощении излучения в диапазоне энергий 2,5-3 эВ. Ширина запрещенной зоны, вычисленная из полученных спектров для мезопористого TiO_2 , отожженного при 250°C , составляет 3,03 эВ, что хорошо согласуется с данными для анатаза, известными из литературы (3,05 эВ).

В то же время, как мезопористый диоксид титана, так и коммерческий образец P25 состоят из двух фаз – анатаза и брукита в первом случае и анатаза и рутила во втором. Благодаря этому оба образца характеризуются достаточно высокой каталитической активностью за счет разделения носителей зарядов на границе раздела фаз. Возможный механизм фотокаталитического процесса для мезопористого диоксида титана представлен на рис. 3.

Эффективность фотокатализаторов существенно зависит от используемого источника излучения. При облучении светом ксеноновой лампы, имеющей широкий спектр в УФ- и видимой области деградация метилового оранжевого на мезопористом TiO_2 в начальный момент времени происходит заметно быстрее, чем на P25, а фотокаталитическая активность мезопористого диоксида титана превышает таковую для P25. Это объясняется тем, что он имеет более высокую удельную площадь поверхности, благодаря чему более эффективно адсорбирует молекулы красителя. Также высокая активность

может быть вызвана тем, что спектр поглощения мезопористого TiO₂ сдвинут в сторону меньших энергий, что позволяет ему более эффективно поглощать излучение лампы (рис. 2). Кроме того, на повышение активности влияет наличие дефектных подуровней, находящихся вблизи края зоны, которые вызывают размытие края поглощения в видимую область. Некоторое снижение активности после начала проведения реакции может объясняться диффузионными затруднениями в пористой структуре мезопористого TiO₂. Рассчитанные константы реакции первого порядка составляют 5,24*10⁻³ мин⁻¹ для мезопористого TiO₂, и 5,58*10⁻³ мин⁻¹ для P25. Таким образом, мезопористый диоксид титана является эффективным фоторкатализатором, проявляющим высокую активность как в УФ- так и в видимой области.

Мезопористый TiO₂, допированный хромом.

Для исследования влияния электронной структуры фотокатализатора на его фотокаталитическую активность в работе была проведена модификация мезопористого диоксида титана путем допирования катионами Fe³⁺, Cr³⁺, V⁵⁺, Mn²⁺. Было показано, что введение катионных примесей в ходе проведения синтеза на этапе гидролиза, и допирование азотом при обработке гидразином, приводит к эффективной модификации оптических свойств материала, а использование низких температур отжига не приводит к существенному изменению его фазового состава и параметров пористой структуры.

Следует отметить, что поведение систем достаточно типично, поэтому в рамках автореферата эта часть работы будет рассмотрена на примере мезопористого TiO₂, допированного хромом.

Мольное содержание допирующих добавок в образцах было измерено методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при проведении гидролиза изопропилата титана в растворе нитрата металла часть катионов металлов

Таблица 2. Характеристики, рассчитанные из данных масс-спектрометрии, низкотемпературной адсорбции азота и рентгеновской дифракции.

Образец	Cr, мол %	S, м ² /г	V, см ³ /г	d пор, нм	ОКР, нм (±1 нм)	Масс. % (±10%)	Параметры эл. яч. анатаза
Cr0,05-250	0,02	240	0,29	3,4±0,5	анатаз 5	90	a 3,809±0,023
					брукит 4	10	c 9,53±0,06
Cr0,1-250	0,05	220	0,27	3,6±0,4	анатаз 5	90	a 3,797±0,024
					брукит 4	10	c 9,49±0,07
Cr0,5-250	0,24	230	0,28	3,4±0,4	анатаз 5	90	a 3,81±0,030
					брукит 5	10	c 9,48±0,07
Cr1-250	0,50	270	0,31	3,4±0,4	анатаз 6	90	a 3,78±0,018
					брукит 5	10	c 9,45±0,05
Cr3-250	1,22	250	0,29	3,4±0,5	анатаз 5	90	a 3,799±0,010
					брукит 4	10	c 9,49±0,02

остается в растворе. В то же время, реальная концентрация примесей растет вместе с изначально заложенным количеством допанта (табл. 2).

Согласно данным, полученным методами низкотемпературной адсорбции азота (табл. 2), все полученные образцы обладают мезопористой структурой и имеют узкое распределение мезопор по размерам. Средний диаметр пор составляет 3,4-3,6 нм. Таким образом, параметры пористой структуры образцов практически не зависят от концентрации примеси и ее природы. В пределах серий не было обнаружено систематического изменения значений удельной площади поверхности, объема мезопор и их среднего диаметра, по-видимому, параметры пористой структуры мезопористого диоксида титана не зависят от концентрации примесей, по-крайней мере, в исследованном диапазоне концентраций.

По данным рентгеновской дифракции были рассчитаны размеры ОКР, фазовый состав и параметры кристаллической ячейки фазы анатаза (табл. 2). Расчеты показывают, что фазовый состав и размер частиц практически не зависят от концентрации допирующей добавки. Это может объясняться тем, что при синтезе были использованы низкие температуры отжига (максимальная температура 250°C), при которой скорость роста частиц оказывается минимальна. Кроме того, при введении примесей остаются неизменными параметры кристаллической ячейки анатаза, что может объясняться низким содержанием примеси. Таким образом, полученные в работе серии образцов обладают одинаковой микроструктурой и пригодны для выделения эффекта примесных состояний на оптические и фотокаталитические свойства мезопористого диоксида титана.

Оптические свойства были изучены методом спектроскопии диффузного отражения в УФ- и видимой областях спектра. Была проведена математическая обработка, заключающаяся в разложении разности между спектрами допированного и чистого мезопористого диоксида титана на несколько гауссовых компонент. Отнесение линий проводили согласно работам [1-3].

Математическая обработка спектров позволила выделить полосы поглощения, соответствующие примесным уровням в запрещенной зоне. Разложение пиков на составляющие для образца, содержащего максимальную концентрацию хрома, приведено на рисунке 4. Данные, полученные путем математической обработки спектров, приведены в таблице 3. Полученные результаты свидетельствуют о том, что введение примесей в структуру TiO_2 приводит как к формированию примесных уровней в запрещенной зоне, так и к появлению полос, характерных для поглощения дефектными состояниями и центрами окраски. Так, во всех образцах присутствует интенсивная полоса поглощения с энергией 2,9 – 3,0 эВ, причем ее интенсивность возрастает с увеличением концентрации примеси. Поглощение с такой энергией можно отнести к переходу валентная зона – уровень кислородной вакансии (или F^{2+} центра). Такие дефекты могут появляться в результате встраивания катионов

Таблица 3. Положения и интегральные интенсивности пиков поглощения примесных уровней для мезопористого TiO_2 , допированного Fe^{3+} .

Образец	Пик 1		Пик 2		Пик 3	
	Е, эВ	А	Е, эВ	А	Е, эВ	А
Cr0,05-250	--	--	--	--	1,76	0,011
Cr0,1-250	--	--	--	--	1,76	0,025
Cr0,5-250	1,66	0,0001	1,59	0,00928	1,79	0,041
Cr1-250	1,66	0,0001	1,58	0,00794	1,78	0,040
Cr3-250	1,66	0,0003	1,59	0,04004	1,79	0,065
	Пик 4		Пик 5		Пик 6	
	Е, эВ	А	Е, эВ	А	Е, эВ	А
Cr0,05-250	2,53	0,068	2,93	0,044	3,17	0,021
Cr0,1-250	2,62	0,087	2,98	0,063	3,22	0,028
Cr0,5-250	2,56	0,154	2,92	0,114	3,17	0,057
Cr1-250	2,65	0,224	2,96	0,118	3,19	0,072
Cr3-250	2,63	0,448	2,98	0,186	3,21	0,091

Cr^{3+} в структуру TiO_2 . Пики при 2,5-2,7 эВ наиболее вероятно относятся к переходам $F^+ \rightarrow F^{+*}$. Линии при 3,2 и 3,4 эВ соответствуют по энергиям переходам $\Gamma_3 \rightarrow X_{1b}$ и $X_{1b} \rightarrow X_{2b}/X_{1a}$ TiO_2 , интенсивность которых может изменяться из-за изменения динамики носителей заряда в полупроводниках при допировании. Остальные пики (P4, P5, P6) можно отнести к переходам между d-подуровнями катионов Cr^{3+} , расщепленными в искаженном октаэдрическом поле структуры анатаза.

Фотокаталитические свойства образцов были исследованы в реакции деградации метилового оранжевого при облучении светом ксеноновой лампы. Типичные временные зависимости степени превращения метилового оранжевого от времени приведены на рисунке 5. Полученные данные свидетельствуют о том, что введение примеси в позиции титана приводит к уменьшению фотокаталитической активности. Это может объясняться тем, что

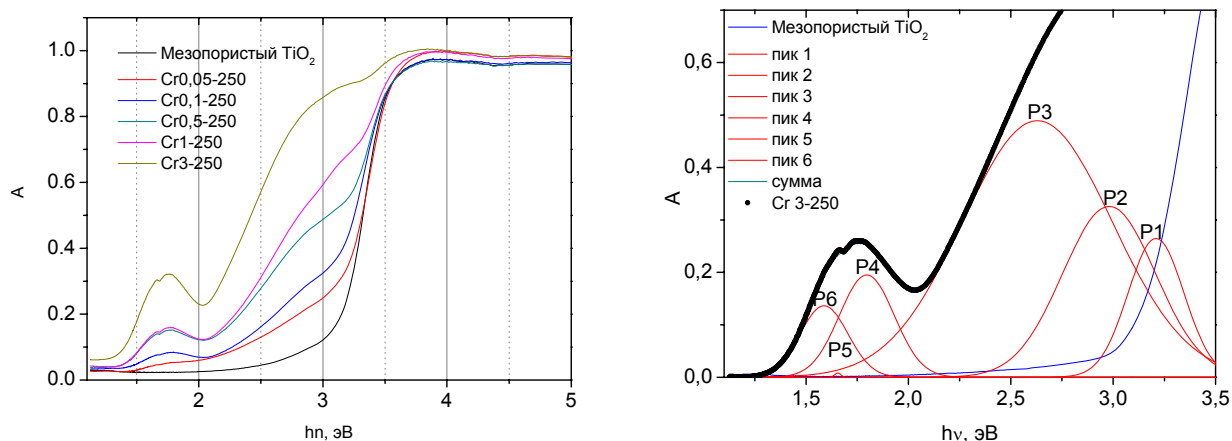


Рис. 4. Спектры мезопористого TiO_2 , допированного хромом(а); математическая обработка спектра Cr3-250 (б).

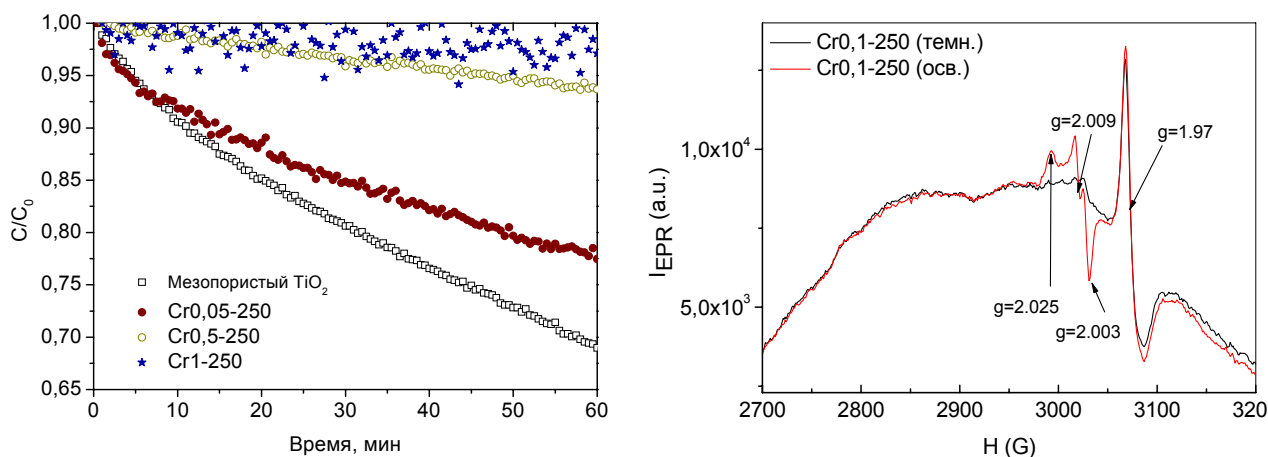


Рис. 5. Зависимости от времени концентрации метилоранжа в присутствии мезопористого TiO_2 , допированного Cr^{3+} (а); ЭПР-спектр $\text{Cr}0,1-250$ (б).

примесные катионы, а также, центры окраски, образовавшиеся при их введении, могут способствовать рекомбинации носителей заряда. Это предположение подтверждается данными ЭПР-спектроскопии (рис. 5). Так, в спектре образца $\text{Cr}0,1-250$ при облучении светом УФ-лампы появляются сигналы, соответствующие g -факторам 2,025, 2,009 и 2,003 и относящиеся к дыркам, захваченным ОН-группами на поверхности и ионам O_2^- [4]. Следует отметить, что именно эти частицы окисляют органические молекулы в растворе (рис. 3). При увеличении содержания Cr^{3+} интенсивность этих сигналов уменьшается, а в случае $\text{Cr}3-250$ они не проявляются в ЭПР спектре. Таким образом, введение примесей приводит к снижению концентрации активных частиц на поверхности диоксида титана, из-за захвата носителей заряда дефектами и усилению их рекомбинации.

Золотосодержащие нанокмозиты

На следующем этапе работы были проведены исследования, направленные на разработку метода синтеза высокоактивных золотосодержащих катализаторов с использованием мезопористого TiO_2 в качестве носителя. Активность катализаторов была исследована в реакциях низкотемпературного окисления CO и селективного окисления CO в присутствии водорода. Следует отметить, что активность таких катализаторов во многом определяется их микроструктурой. В настоящее время для синтеза высокоактивных золотосодержащих катализаторов используется метод осаждения из раствора HAuCl_4 в щелочной среде. Однако, свойства таких катализаторов недостаточно стабильны в условиях проведения каталитической реакции, и 50% активности теряется в течение первого часа работы [5]. Согласно литературным данным [5], это связано с агрегацией частиц золота, отравлением остаточными ионами хлора, а также накоплением прочно адсорбированных на активных центрах продуктов реакции – карбонатов. Часть из этих проблем может быть решена путем нанесения активных центров на мезопористый носитель. Так, если в условиях реакции имеет место рост частиц,

использование мезопористых матриц позволит избежать агрегации, ограничивая размер частиц стенками пор. В связи с этим, в рамках данной работы было предложено использовать в качестве носителя катализатора мезопористый диоксид титана со средним диаметром пор $3,4 \pm 0,4$ нм. Предполагалось, что использование аммиачных комплексов позволит избежать возможного отравления катализатора, в связи с чем, для осаждения частиц был использован $[\text{Au}(\text{NH}_3)_3\text{OH}](\text{NO}_3)_2$.

Создание катализаторов, содержащих металлические частицы, состоящие из двух различных металлов – один из путей повышения активности и селективности катализатора. В рамках работы были синтезированы катализаторы, содержащие в качестве нанесенных металлов кроме золота, серебро или палладий. Следует отметить, что использование в качестве прекурсора аммиачного комплекса золота позволило впервые синтезировать катализатор, содержащий золото и серебро путем совместного осаждения.

Содержание металлов для синтезированных в работе образцов, определенные методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, приведены в табл. 4. Следует отметить, что осаждение металлов во всех случаях проводилось из растворов с равными концентрациями. Различное итоговое содержание металлов связано с отличиями в механизме осаждения ионов металлов на поверхность носителя. В случае использования в качестве прекурсора HAuCl_4 осаждение происходит за счет гидролиза в щелочной среде:



с последующей конденсацией OH -групп, находящихся во внутренней координационной сфере золота с OH -группами на поверхности носителя. При этом, в щелочной среде поверхность мезопористого диоксида титана заряжена отрицательно, что приводит к электростатическому отталкиванию комплекса. В случае адсорбции металлов в виде катионов, напротив, электростатическое взаимодействие способствует осаждению.

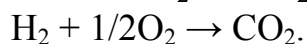
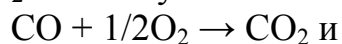
Изучение процессов накопления карбонатов на активных центрах

Таблица 4. Данные элементного анализа для золотосодержащих нанокмозитов

Образец	Метод синтеза	Содержание, масс. %	
Au2p-140	Осаждение $[\text{Au}(\text{OH})_x\text{Cl}_{4-x}]^-$ на P25 при pH = 9	Au	0,59±0,01
Au2c-140	Осаждение $[\text{Au}(\text{OH})_x\text{Cl}_{4-x}]^-$ на MT-250 при pH = 9	Au	0,83±0,01
Au2a-140	Осаждение $[\text{Au}(\text{NH}_3)_3\text{OH}]^+$ на MT-250 при pH = 5	Au	1,29±0,01
AuPd-140	Соосаждение $[\text{Au}(\text{NH}_3)_3\text{OH}]^{2+}$ и Pd^{2+} на MT-250 при pH = 5	Au	0,57±0,01
		Pd	0,56±0,01
AuAg-140	Соосаждение $[\text{Au}(\text{NH}_3)_3\text{OH}]^{2+}$ и Ag^+ на MT-250 при pH = 5	Au	0,60±0,01
		Ag	0,07±0,01

осуществлялось методом *in-situ* ИК-спектроскопии диффузного отражения в атмосфере контролируемого состава, воспроизводившей условия проведения реакции. Было показано, что при проведении каталитической реакции при температуре 50°C потеря активности катализаторов связана с накоплением бидентатных карбонатов на их поверхности, в то время, как размер частиц золота практически не изменяется.

С практической точки зрения, наиболее интересные результаты были получены при исследовании активности катализаторов в реакции селективного окисления СО в присутствии водорода. Активность и стабильность свойств золотосодержащих катализаторов была исследована в реакции селективного окисления СО в присутствии водорода в условиях, соответствующих работе топливных элементов: температура 50°C, состав газовой смеси – 1% СО, 1% О₂, 75%Н₂. В этих условиях может проходить две конкурирующие реакции:



Селективность катализатора рассчитывали, как частное от количества кислорода, израсходованного в реакции окисления СО к общему израсходованному количеству кислорода:

$$S = \frac{\nu(\text{O}_2)_{\text{CO}}}{\nu(\text{O}_2)_{\text{CO}} + \nu(\text{O}_2)_{\text{H}_2}} \cdot 100\%$$

Удельные константы скорости реакции окисления СО рассчитывали исходя из предположения, что кажущийся порядок реакции равен единице. Исходя из этого предположения, константу скорости, отнесенную к содержанию золота, рассчитывали по формуле:

$$k = \frac{W \ln(1 - X)}{M\omega},$$

где X – конверсия, W – скорость поступления СО (в моль/с), M – навеска катализатора, а ω – массовое содержание золота.

Зависимости селективности, конверсии и константы реакции от времени приведены на рисунке 6. Полученные данные свидетельствуют о том, что в присутствии водорода активность катализаторов сохраняется в течение, по меньшей мере, 6 часов. Согласно литературным данным, это связано с тем, что водород препятствует накоплению прочно адсорбированных карбонатов, и в его присутствии в основном образуются бикарбонаты, менее прочно связанные с поверхностью катализатора [5]. Необходимо отметить, что образец Au2a-140 характеризуется несколько более высокими значениями степеней конверсии, что, по-видимому, обусловлено бóльшим содержанием золота в образце, так как удельные константы скорости реакции для этих образцов близки. Образец Au2a-140 также обладает несколько более высокой селективностью по отношению окислению СО по сравнению с образцом Au2a-140. Это отличие также может быть связано с влиянием используемого прекурсора золота.

Активность и селективность биметаллических катализаторов AuAg-140 и AuPd-140 также была исследована в реакции селективного окисления CO в присутствии водорода (рис. 6). Следует отметить, что значения конверсии оказываются несколько выше в случае золото-серебряного катализатора. Кроме того, образец AuAg-140 имеет 100% селективность по отношению к окислению CO, в то время, как катализатор AuPd-140 характеризуется значительно более низкими значениями селективности. Значение константы скорости реакции для золото-серебряного катализатора близко к константам скорости для катализаторов Au2a-140 и Au2c-140. В то же время, золото-палладиевый катализатор характеризуется более низкой скоростью реакции. Это объясняется тем, что в случае образца AuPd-140 возможна адсорбция водорода на его поверхности, что с одной стороны приводит к его более активному окислению и низкой селективности, а с другой – к более низкой скорости реакции, так как палладий может влиять на структуру активных центров золота.

К сожалению, в работе не удалось получить экспериментального подтверждения того, что металлы формируют в образцах частицы интерметаллидов. Согласно данным рентгенофазового анализа, образцы не содержат пиков кристаллических фаз металлов, что объясняется малым размером частиц и низким содержанием металлических фаз. Исследование полученных образцов методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что они содержат частицы металлической фазы со средним размером менее 1 нм, которые равномерно распределены в мезопористой матрице. Типичная микрофотография образца Au2a-140 приведена на рисунке 7.

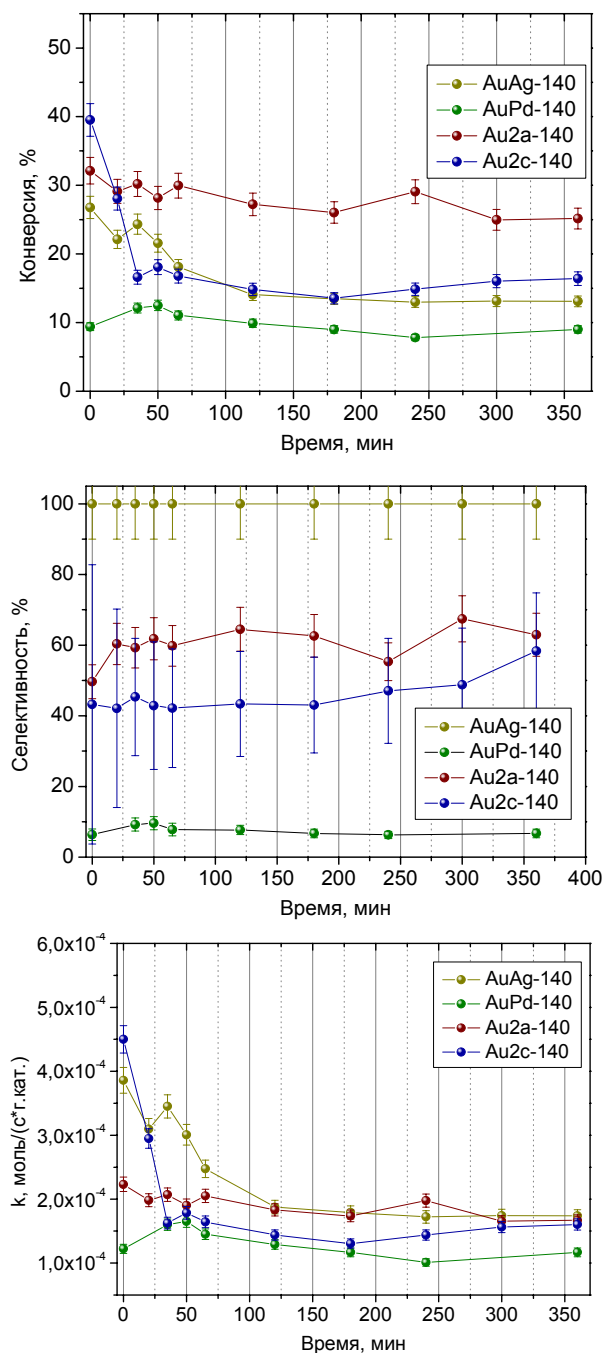


Рис. 6. Конверсия, селективность и константа скорости реакции окисления CO для образцов Au2a-140 и Au2c-140

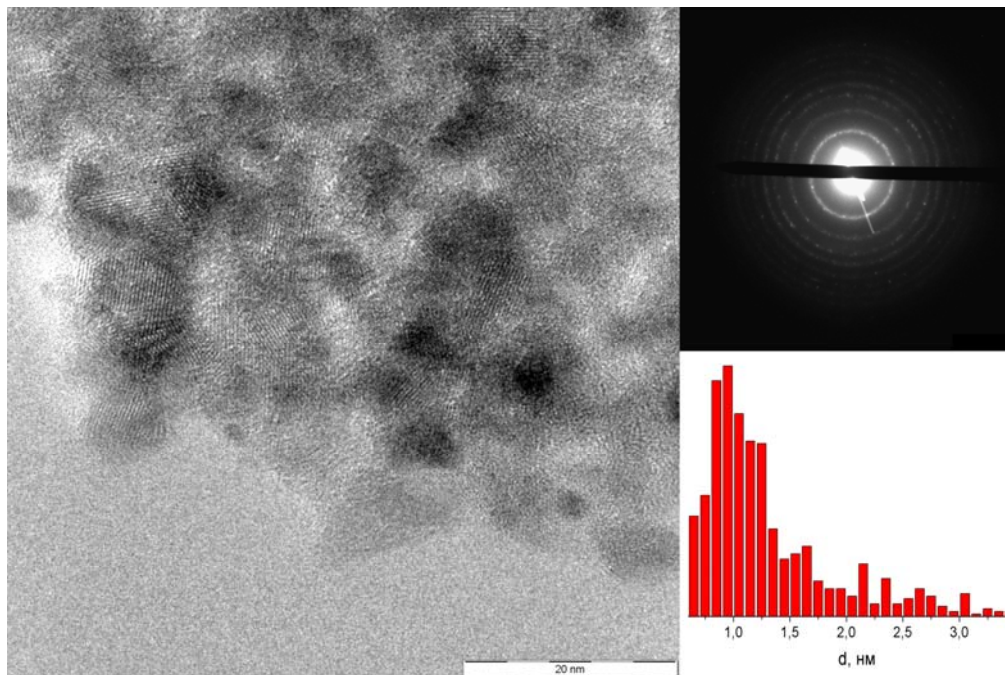


Рис. 7. Просвечивающая электронная микроскопия, данные электронной дифракции и распределение частиц по размерам для образца Au2a-140.

Таким образом, введение в золотосодержащие катализаторы в качестве дополнительных добавок палладия и серебра не приводит к значительному изменению микроструктуры. В то же время, введение серебра позволяет получить эффективные и стабильные катализаторы, пригодные для использования в технологических процессах селективного окисления CO в присутствии водорода и очистки водорода от отравляющих примесей.

Пористый TiO₂, полученный анодным окислением

Технологическое применение мезопористого оксида титана в селективных каталитических процессах затруднено в связи со сложностью контроля времени контакта реагентов с катализатором. Данная проблема может быть эффективно решена путем перехода к т.н. мембранному катализу, в котором реагенты пропускают через пористую мембрану. Этот подход позволяет значительно увеличить частоту взаимодействия молекул с каталитически активным слоем нанесенным на стенки пор, а возможность контроля диаметра пор и толщины мембраны предоставляют дополнительную возможность контроля количества элементарных актов взаимодействия на одну молекулу пермеата.

Перспективным материалом на основе диоксида титана для проведения баромембранных процессов являются пленки пористого оксида титана, которые представляют собой массивы нанотрубок, ориентированные перпендикулярно поверхности подложки, внешний и внутренний диаметры которых и определяются параметрами анодного окисления. Управляющими параметрами при синтезе анодных пленок являются состав электролита, напряжение, температура и продолжительность анодного окисления, однако полное понимание влияния данных параметров на структуру формируемых пленок на данный момент в литературе отсутствует. В связи с этим, в рамках работы был разработан метод синтеза пленок пористого оксида титана с контролируемым

размером пор методом анодного окисления металлического титана. Была проведена оптимизация условий проведения анодного окисления с целью получения пленок с достаточной механической прочностью, что является критическим фактором для создания на их основе оксидных мембран. Для этого был изучен механизм формирования пористой оксидной структуры, а затем найдены условия, при которых нежелательные процессы, приводящие к возникновению хрупких структур, подавлялись.

Согласно существующим моделям [6], на первом этапе анодного окисления происходит формирование барьерного оксидного слоя на поверхности металла. Так как удельная плотность оксида выше удельной плотности металла, в оксидной пленке возникают механические напряжения, и происходит концентрация силовых линий электрического поля. В местах их концентрации происходит локальное повышение температуры и растворение оксида, что приводит к формированию пористого слоя. При продолжительном окислении происходит перераспределение механических напряжений, и в оксидной пленке возникает упорядоченная пористая структура.

Для выяснения особенностей механизма роста, пленки анодного оксида титана были исследованы методами малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновского излучения, а также, просвечивающей электронной микроскопии, электронной дифракции и рентгенофазового анализа. Согласно данным малоугловой дифракции, наблюдается линейная зависимость расстояния между нанотрубками от используемого напряжения с коэффициентом пропорциональности $k_a=2,45$ нм/В (рис. 8а), аналогичная обнаруженной ранее для анодного оксида алюминия. Это наблюдение также подтверждается результатами растровой электронной микроскопии. Следует отметить, что зависимость расстояния между порами от напряжения не проходит через начало координат, а значение свободного члена составляет 34 нм. Данный факт может быть объяснен наличием пустого пространства между нанотрубками, что подтверждается данными растровой электронной микроскопии (рис. 8б, 9а).

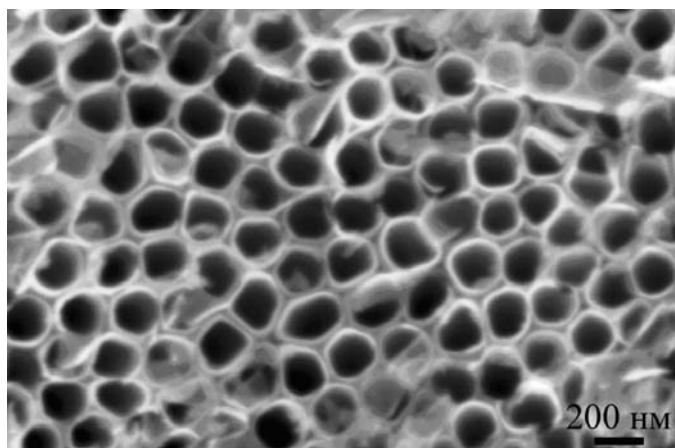
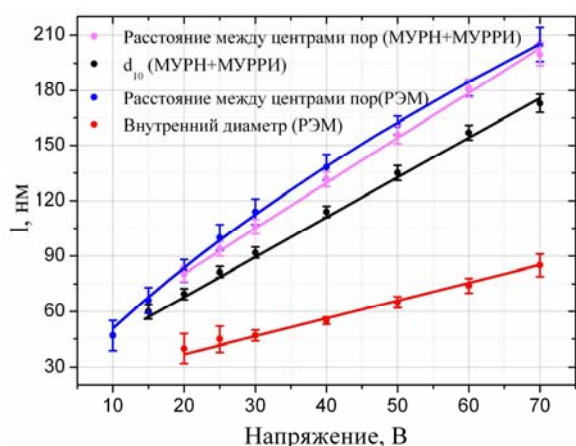
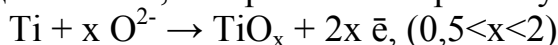
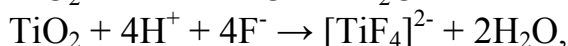
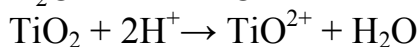
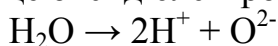


Рис. 8 Зависимость параметров структуры пленок пористого TiO_2 от используемого напряжения (а); поверхность пленки пористого анодного TiO_2 (б)

Согласно данным электронной дифракции (рис. 8б) и рентгеновской дифракции на синхротронном излучении, образцы содержат фазы, в которых титан имеет промежуточную степень окисления (TiO и Ti_2O_3), в то время как по данным РФА (с обычным источником) пористая пленка является аморфной. Наличие данных фаз позволяет предположить, что процесс образования нанотрубок включает несколько стадий. После образования первичного оксидного слоя на поверхности металла в ходе дальнейшего окисления происходит диффузия ионов O^{2-} или OH^- от границы оксид-электролит вглубь оксидного слоя, и образование промежуточных оксидов титана:



При этом наблюдается одновременное растворение оксидного слоя на границе оксид-электролит:



Следует отметить, что миграция ионов титана в барьерном слое в направлении интерфейса оксид-электролит является медленным процессом, ограничивающимся избытком титана в пленке. Таким образом, механизм анодного окисления определяется диффузией O^{2-} -анионов в барьерном слое. Этот факт также подтверждается схожими скоростями роста анодных пленок

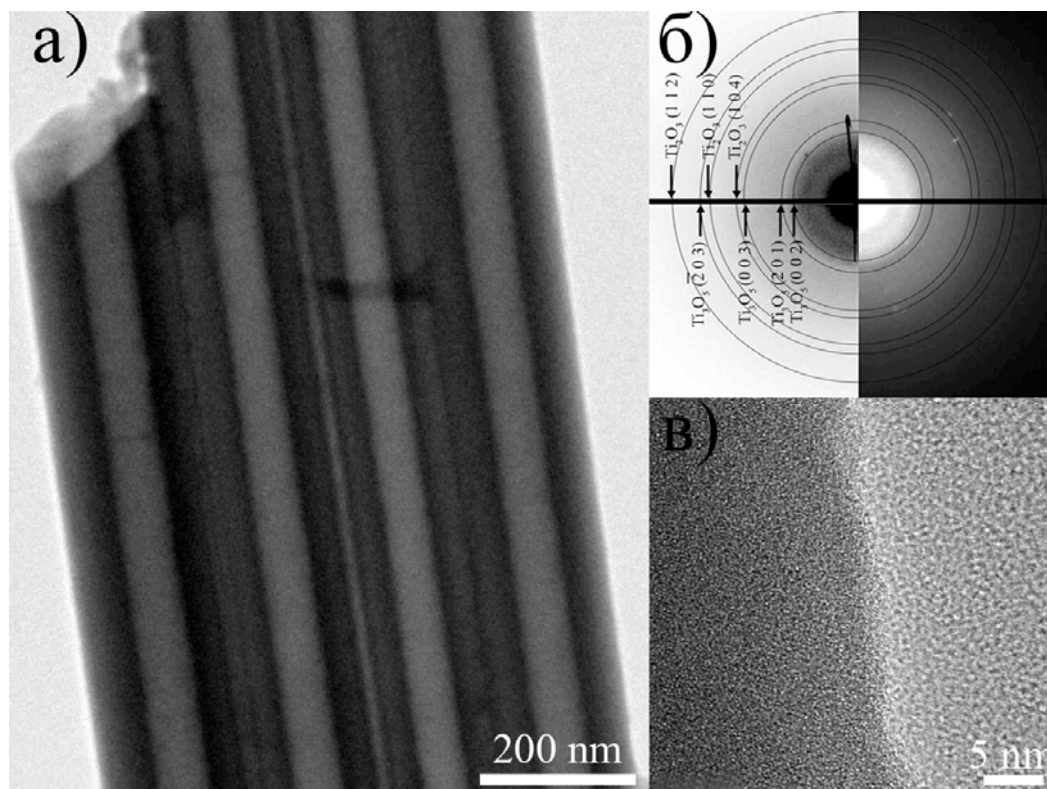


Рис. 9. Данные просвечивающей электронной микроскопии образца полученного при напряжении 60В (а); картина электронной дифракции (б) и просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения стенки поры (в).

оксидов алюминия и титана. Согласно фазовой диаграмме Ti-O, данный процесс может проходить с образованием промежуточных продуктов оксидов $Ti \rightarrow Ti_2O \rightarrow TiO_{0.9-1.1} \rightarrow Ti_3O_5 \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow Ti_4O_7 \rightarrow Ti_6O_{11} \rightarrow Ti_7O_{13} \rightarrow Ti_8O_{15} \rightarrow Ti_9O_{17} \rightarrow Ti_{10}O_{19} \rightarrow TiO_2$. То есть, градиент ионов кислорода в барьерном слое, образующийся за счет миграции O^{2-} под действием электрического поля, может привести к формированию различных оксидов. Растворение оксидов с промежуточными степенями окисления приводит к формированию системы нанотрубок, в которой толщина стенки трубки определяется толщиной слоя TiO_2 а расстояние между трубками – толщиной слоя, содержащего промежуточные оксиды.

Согласно предложенной модели образование оксидов титана сопровождается генерацией и накоплением протонов на интерфейсе барьерный слой/электролит, что приводит к локальному разогреву и растворению оксидной пленки. Роль анионов фтора заключается, главным образом, в координации ионов титана на поверхности оксидного слоя в форме растворимых комплексов. Таким образом, скорость растворения пленки и внутренний диаметр поры в основном определяется рН внутри поры, скоростью роста пленки и потенциалом анодного окисления. Согласно приведенным реакциям, количество протонов (и растворенного оксида) пропорционально количеству окисленного титана. Однако сравнительно медленные скорости окисления могут приводить к отклонению от линейной зависимости ввиду возможности выхода H^+ из каналов пленки за счет диффузии через пористый слой.

Использование пленок оксида титана в качестве мембранных катализаторов предполагает достаточную механическую стабильность для обеспечения перепада давлений по разные стороны мембраны. Однако, пленки анодного оксида титана представляющие собой массивы нанотрубок легко разрушаются под механическим воздействием. В связи с этим нами был реализован подход, связанный с предварительным окислением поверхности титана и формированием сплошного оксидного защитного слоя перед проведением анодирования. Этот подход позволил синтезировать пористые пленки, обладающие достаточной механической прочностью. Наилучшие результаты были достигнуты в случае использования двухстадийного синтеза. После проведения первого окисления пористый оксидный слой удаляли и подвергали поверхность металлического титана окислению в 0,3М растворе $H_2C_2O_4$, а затем проводили повторное анодирование в тех же условиях, что и первое.

Поверхность пленки анодного оксида титана, полученного при напряжении 60 В с использованием такого подхода, плоская, наблюдается гексагональное упорядочение пор со средним диаметром 53 ± 4 нм. Расстояние между центрами пор варьируется в пределах от 163 до 208 нм. Аналогичное упорядочение наблюдается и обратной стороне пленки, соприкасавшейся с металлической подложкой (рис. 10).

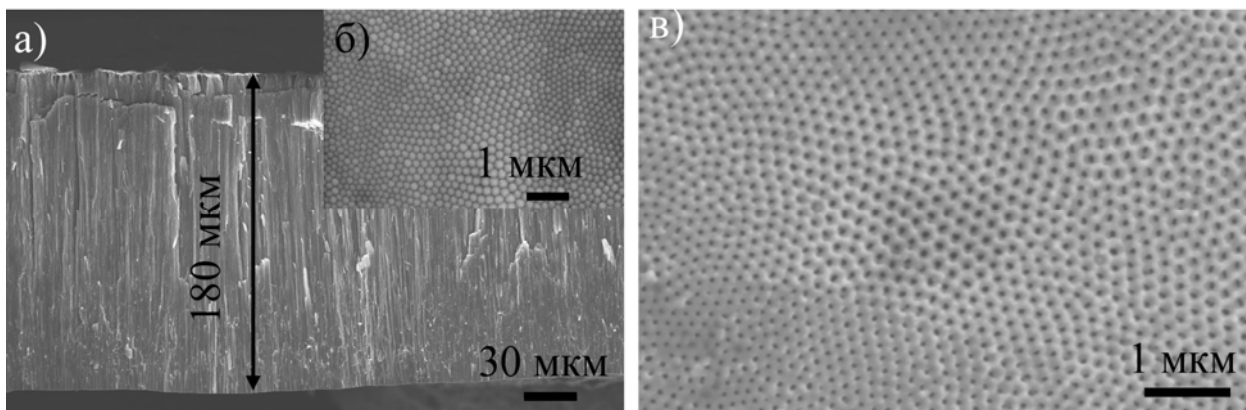


Рис. 10. Плоские пленки оксида титана, после двухстадийного анодного окисления с промежуточным окислением в $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: скол пленки (а) барьерный слой (б) и поверхность пленки, соприкасающаяся с электролитом (в).

Было показано, что предложенный подход позволяет формировать мембраны с прочностью, достаточной для реализации перепада давлений 0,6 атм на площади мембраны $0,25 \text{ см}^2$.

Для определения механизма диффузии газов через мембрану пористого оксида титана была исследована проницаемость индивидуальных газов (He , N_2 , O_2 , Ar и CO_2). Было установлено, что проницаемость мембраны достаточно высока: до $63 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{час})$ по азоту при комнатной температуре, и линейно зависит от корня из молекулярной массы газа (рис. 11). Это свидетельствует о том, что перенос газа через мембрану происходит по механизму диффузии Кнудсена. Полученные характеристики говорят о перспективности использования мембран анодного оксида титана для создания термически стабильных проточных мембранных реакторов или мембран для разделения газов в кнудсеновском потоке (например N_2/H_2 или H_2/CO_2).

Применение пленок анодного оксида титана в качестве мембран, катализаторов и носителей для катализаторов как правило подразумевает использование кристаллических материалов. Согласно данным высокотемпературного рентгенофазового анализа кристаллизация фазы анатаза

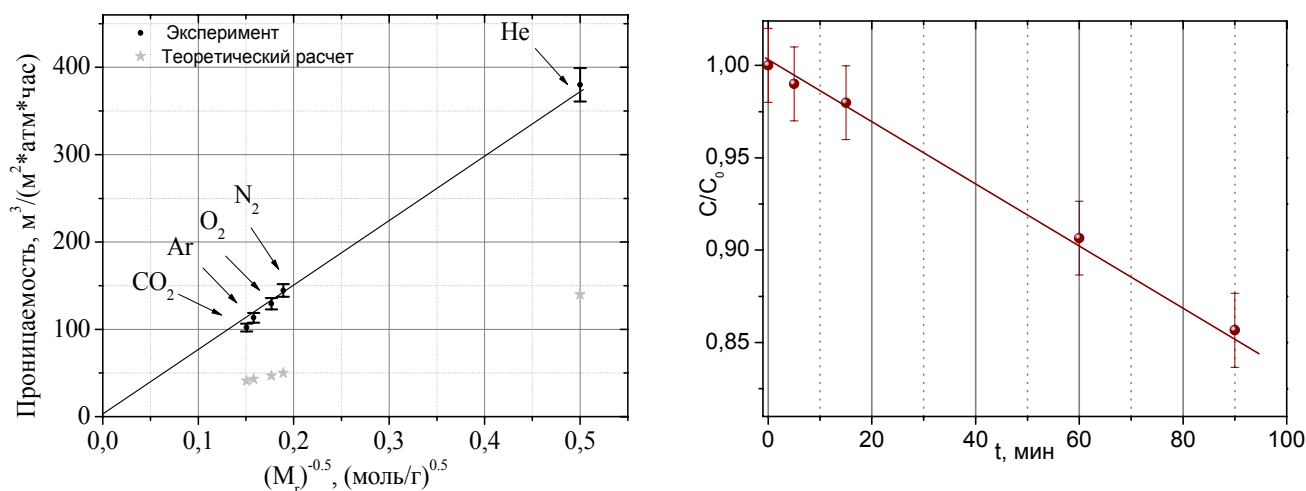


Рис. 11 Газопроницаемость (а) и фотокаталитическая активность (б) пленки пористого анодного TiO_2

начинается при 315 °С, при повышении температуры до 825 °С происходит рост ОКР анатаза, а затем начинается рекристаллизация анатаза в рутил. По данным растровой электронной микроскопии, разрушения пористой микроструктуры при отжиге при температуре 600 °С не происходит, при этом средний размер областей когерентного рассеяния в пленке составляет 30 нм, то есть размер кристаллитов анатаза меньше толщины стенок пленки.

Полученные данные свидетельствуют о том, что пленки анодного оксида титана обладают достаточно высокой термической стабильностью и пористой структурой с узким распределением пор по размеру. Путем термической обработки можно провести кристаллизацию стенок пор в фазу анатаза. Это представляет большой интерес с точки зрения практического применения: пленки анодного оксида титана могут быть использованы для создания мембран и мембранных катализаторов.

Для образца, отожженного при 370 °С в течение 3 часов, было проведено исследование фотокаталитических свойств на модельной реакции разложения метилового оранжевого. Значение конверсии сравнительно невелико по сравнению с мезопористым оксидом титана, полученным методом темплатного синтеза, за 90 минут конверсия составляет лишь 85%. Тем не менее, полученные данные говорят о том, что синтезированные в ходе данной работы пленки анодного оксида титана, могут служить прототипом для фотокаталитически активных мембран для очистки воды.

Выводы

1. Предложен и успешно реализован метод синтеза мезопористого диоксида титана с высокой удельной площадью поверхности (300 м²/г) и узким распределением пор по размерам ($d_{cp} = 3,4 \pm 0,4$ нм), основанный на использовании неионного блоксополимера Pluronic P123 в качестве темплата. Полученный мезопористый диоксид титана обладает высокой фотокаталитической активностью благодаря поглощению видимого излучения на кислородных вакансиях и поверхностных уровнях TiO₂.

2. Показано, что допирование мезопористого TiO₂ катионами Fe³⁺, Cr³⁺, V⁵⁺, Mn²⁺ не оказывает существенного влияния на пористую микроструктуру и фазовый состав TiO₂ и сопровождается появлением полос поглощения в видимой области спектра, которые относятся к переходам на примесные уровни Mⁿ⁺ в структуре TiO₂, а также дефектные уровни центров окраски, что приводит к подавлению фотокаталитической активности.

3. Установлено, что допирование мезопористого TiO₂ азотом приводит к внедрению азота в междоузельные позиции и появлению дополнительных полос поглощения, связанных с формированием дефектных уровней кислородных вакансий и F-центров, что также приводит к подавлению фотокаталитической активности.

4. Разработан метод синтеза золотосодержащих и золотосодержащих биметаллических нанокompозитов на основе мезопористого TiO₂, основанный

на химическом осаждении металлов из комплексов. Полученные наноконпозиты являются перспективными катализаторами в реакции селективного окисления СО в присутствии водорода, обладают достаточно высокой стабильностью и позволяют достигать 100% селективности (для биметаллического катализатора, содержащего 0,6% Au и 0,1% Ag).

5. Разработан метод синтеза керамических мембран на основе пористого TiO₂ обладающих прочностью достаточной для использования в баромембранных процессах в качестве катализатора или носителя катализатора с контролируемой пористостью. Полученные материалы обладают упорядоченной структурой цилиндрических пор контролируемого диаметра с узким распределением по размеру ($\sigma < 20\%$). Предложен механизм формирования пленки, основанный на неполном окислении оксида титана в ходе анодирования. Показано, что пленки характеризуются высокой термической стабильностью (до 600°C) и обладают фотокаталитической активностью в реакции окисления метилового оранжевого.

Список цитируемой литературы

1. Serpone N. Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts? // Journal of Physical Chemistry B. 2006. V.110. N.48. P.24287-24293.

2. Emeline A.V., Kuznetsov V.N., Rybchuk V.K., Serpone N. Visible-light-active titania photocatalysts: The case of N-doped TiO₂-properties and some fundamental issues. // International Journal of Photoenergy. 2008.

3. Mizushima K., Tanaka M., Asai A., Iida S., Goodenough J.B. Impurity Levels of Iron-Group Ions in TiO₂ // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1979. V.40. N.12. P.1129-1140.

4. Lo H.H., Gopal N.O., Ke S.C. Origin of photoactivity of oxygen-deficient TiO₂ under visible light. // Applied Physics Letters. 2009. V.95. N.8.

5. Denkwitz Y., Schumacher B., Kucerova G., Behm R.J. Activity, stability, and deactivation behavior of supported Au/TiO₂ catalysts in the CO oxidation and preferential CO oxidation reaction at elevated temperatures. // Journal of Catalysis. 2009. V.267. N.1. P.78-88.

6. Jessensky O., Muller F., Gosele U. Self organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina // Applied Physics Letters. 1998. vol. 72. p.1173–1175.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1 Петухов Д. И., Колесник И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. Синтез и исследование свойств пленок пористого TiO₂, полученных анодным окислением. Альтернативная энергетика и экология, 2007, т. 45, № 1, стр. 65-69

2 Харламова М.В., Колесник И.В., Шапорев А.С., Гаршев А.В., Вячеславов А.С., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. Модификация структуры мезопористого оксида титана путем экстракции темплата растворителем. Альтернативная энергетика и экология, 2008, т. 57, № 1, стр. 43-48

3 Petukhov D.I., Eliseev A.A., Kolesnik I.V., Napolskii K.S., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Grigoriev S.V., Grigorieva N.A., Eckerlebe H. Formation mechanism and packing options in tubular anodic titania films. Microporous and mesoporous materials, 2008, т. 114, стр. 440-447.

- 4 Петухов Д.И., *Kolesnik I.V.*, Булдаков Д.А., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. Термическая стабильность пористых пленок анодного оксида титана. Российские нанотехнологии, 2009, т. 5-6, стр. 57-63.
- 5 *Kolesnik I.V.*, Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. Synthesis of mesoporous titania with high surface area and semicrystalline anatase walls. 7-th International Conference Solid State Chemistry, Czech Republic, Pardubice, 2006, p. 151
- 6 *I.V.*, *Kolesnik*. Синтез и свойства мезопористого диоксида титана. Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Москва, Россия, Апрель 2007, сборник тезисов, стр.428-429
- 7 Eliseev A.A., *Kolesnik I.V.*, Petukhov D.I., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. Synthesis and properties of anodic TiO₂ films. E-MRS Spring Meeting, France, Strasbourg, 2007, K/P1-35
- 8 *Kolesnik I.V.*, Kharlamova M.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. Synthesis and Properties of Mesoporous Titanium Dioxide, 4-th International Conference of Materials for Advanced Technologies, 1-6 July 2007, Singapore, L-2-OR4.
- 9 Petukhov D.I., *Kolesnik I.V.*, Eliseev A.A., Tretyakov Yu.D. Synthesis and SANS study of porous anodic TiO₂ films. Second International Symposium "Advanced micro- and mesoporous materials", 6-9 September 2007, Varna, Bulgaria, SO-1-12
- 10 *Kolesnik I.V.*, Kharlamova M.V., Garshev A.V., Eliseev A.A., Tretyakov Yu.D. Synthesis and properties of mesoporous titanium dioxide. Second International Symposium "Advanced micro- and mesoporous materials", Varna, Bulgaria, 6-9 September 2007, P-2-26
- 11 *Kolesnik I.V.*, Kharlamova M.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. Template Synthesis and Photocatalytic activity of Mesoporous Titanium Dioxide. XVIII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, Moscow, Russia, September 2007, v. 2, p. 315.
- 12 Petukhov D.I., *Kolesnik I.V.*, Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. Synthesis and SANS Study of anodic TiO₂ films XVIII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, Moscow, Russia, September 2007, book of abstracts, v. 2, p. 448.
- 13 *Kolesnik I.V.*, Харламова М.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д.. Получение и исследование свойств мезопористого диоксида титана. 6-я всероссийская школа-конференция «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в материаловедении», Воронеж, Россия, октябрь 2007, сб. тезисов, стр. 128
- 14 *Kolesnik I.V.* Каталитическая активность мезопористого диоксида титана и золотосодержащих наноконкомпозитов на его основе. Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Москва, Россия, апрель 2008, сборник тезисов, стр.134
- 15 *Kolesnik I.V.*, Kharlamova M.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. Synthesis and Photocatalytic Properties of Mesoporous Titanium Dioxide. E-MRS Spring Meeting, France, Strasbourg, May 2008, book of abstracts, P 14-57
- 16 Kharlamova M.V., *Kolesnik I.V.*, Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. Preparation and Characterization of Iron-doped Mesoporous Titania. E-MRS Spring Meeting, France, Strasbourg, May 2008, book of abstracts, P 14-60
- 17 Petukhov D. I., Buldakov D. A., *Kolesnik I.V.*, Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. Anodic titanium oxide films improved porous structure. E-MRS Spring Meeting, France, Strasbourg, May 2008, book of abstracts, P 14-62
- 18 *Kolesnik I.V.*, Kharlamova M.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. Mesoporous Titanium Dioxide: Preparation and Catalytic Properties. E-MRS-Fall Meeting, Poland, Warsaw, September 2008, book of abstracts, p. 104.
- 19 *Kolesnik I.V.*, Petukhov D.I., Buldakov D.A., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. Thermal stability of porous anodic titania films. E-MRS-Fall Meeting, Poland, Warsaw, September 2008, book of abstracts, p. 112.
- 20 *Kolesnik I.V.*, Чеботаева Г.С., Овчинников А.В., Черник А.А., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. Мезопористый оксид титана и наноконкомпозиты на его основе для

каталитических применений. НАНО-2009, Екатеринбург, 20-24 апреля 2009, сборник тезисов, стр. 334.

- 21 *Kolesnik I.V.*, Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D.. Synthesis and catalytic properties of mesoporous titanium oxide and related nanocomposites. CLEAR Summer Student School, Thessaloniki, Greece, 25-30 May 2009, book of abstracts, p. 78.
- 22 Buldakov D.A., Petukhov D.I., *Kolesnik I.V.*, Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. Thermal stability porous of anodic titania films. E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, France, 8-12 June 2009, book of abstracts, Symposium E, P2-78.
- 23 *Kolesnik I.V.*, Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. Catalytic properties mesoporous titanium dioxide and related nanocomposites. E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, France, 8-12 June 2009, book of abstracts, Symposium E, P2-79
- 24 *Kolesnik I.V.*, Chebotaeva G.S., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. Optical and photocatalytic properties of N-doped mesoporous titanium oxide. E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, France, 8-12 June 2009, book of abstracts, Symposium E, P3-69
- 25 Garshev A.V., *Kolesnik I.V.*, Ovchinnikov A.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. New gold precursors for Au/TiO₂ catalysts. The 5-th International Conference on Gold Science, Technology and its Applications GOLD-2009 26 – 29 July 2009, book of abstracts, p. 248
- 26 *Kolesnik I.V.*, Garshev A.V., Ovchinnikov A.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. Catalytic properties of Au nanoparticles on mesoporous TiO₂ supports The 5-th International Conference on Gold Science, Technology and its Applications GOLD-2009 26 – 29 July 2009, book of abstracts, p. 331

Благодарности

Автор работы выражает глубокую благодарность своим научным руководителям: акад. РАН **Ю.Д. Третьякову** и доц. **А.В. Лукашину**. Автор признателен коллективу лаборатории неорганического материаловедения и лично к.х.н. **А.А. Елисееву** и **Д.И. Петухову** за постоянную помощь в работе. За помощь в проведении измерений и обсуждение результатов автор благодарит к.ф.-м.н. **С.В. Григорьева** (ПИЯФ РАН), к.ф.-м.н. **Н.А. Григорьеву** (СПбГУ), к.ф.-м.н. **А.В. Петухова**, к.ф.-м.н. **Д.В. Белова** (University of Utrecht, Голландия), к.ф.-м.н. **К.О. Квашнину**, **D. Detollenaere** (ESRF, Франция), **Н. Eckerlebe**, **M. Sharp** (GKSS, Германия) и **W.G. Bouwman** (Delft University of Technology, Голландия), к.х.н. **А.В. Гаршева**, к.х.н. **К.С. Напольского** и к.х.н. **А.С. Вячеславова** (Факультет наук о материалах МГУ), д.х.н. **Л.В. Яшину**, к.х.н. **Т.Б. Шаталову**, **С.М. Бадалян** и **Т.В. Филиппову** (Химический факультет МГУ), д.ф.-м.н. **Е.П. Скипетрова** и д.х.н. **Е.А. Константинову** (Физический факультет МГУ), к.х.н. **А.С. Шапорева** (ИОНХ РАН). Кроме того, автор благодарен студентам **Г.А. Чеботаевой**, **М.В. Харламовой**, **Д.А. Булдакову** и **А.А. Чернику** (ФНМ МГУ), а также, **А.В. Овчинникову** (Химический факультет МГУ) за помощь при синтезе ряда образцов. Самую искреннюю благодарность автор выражает друзьям и близким за моральную поддержку.