На правах рукописи

Лебедев Василий Александрович

МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ TiO_2 И НАНОКОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Специальность 02.00.21 —
«Химия твёрдого тела»

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Москва — 2017

Работа выполнена на кафедре наноматериалов факультета наук о материалах Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования ”Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова”

Научный руководитель: кандидат химических наук
Гаршев Алексей Викторович

Официальные оппоненты: **Добровольский Юрий Анатольевич,**
доктор химических наук, профессор,
Институт проблем химической физики Российской академии наук,
заведующий лабораторией ионики твердого тела

Альмяшева Оксана Владимировна,
кандидат химических наук,
ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)», г. Санкт-Петербург,
доцент кафедры физической химии

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Защита состоится 23 июня 2017 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 501.002.05 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 73 (лабораторный корпус Б), факультет наук о материалах, аудитория 235.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале Фундаментальной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (119234, г. Москва, ГСП-1, Ломоносовский пр., д. 27) и в сети интернет на сайте факультета наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова http://www.fnm.msu.ru/.

Автореферат разослан __ _____2017 года .

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.002.05, Ерёмина
кандидат химических наук Елена Алимовна

Общая характеристика работы

Актуальность темы.

Исследованию фотокаталитически активных материалов посвящено большое количество научных работ, что связано с общей актуальностью проблемы очистки воздуха и воды от нежелательных веществ органического происхождения, создания самоочищающихся поверхностей, а также для экологически безопасной утилизации токсичных органических веществ. В силу химической стойкости и стабильности свойств большую практическую значимость для этой области применения имеют материалы на основе диоксида титана. Однако, за счет особенностей зонной структуры TiO_2, этот материал проявляет свои фотокаталитические свойства только при воздействии электромагнитного излучения УФ диапазона, что позволяет использовать лишь около 4% интенсивности излучения солнечного света. По этой причине разработка материалов на основе диоксида титана с более эффективным использованием видимого диапазона электромагнитного излучения является актуальной задачей.

Существует несколько способов увеличения фотокаталитической активности диоксида титана, в том числе направленный синтез наноструктур TiO_2 заданного фазового состава и морфологии, а также создание композиционных материалов с наночастицами металлов и полупроводников. При этом, с одной стороны, повышается время жизни неравновесных носителей заряда в полупроводнике, в том числе и за счёт перераспределения фотогенерированных носителей заряда между контактирующими частицами, а с другой - край поглощения композита сдвигается в видимую область. Поглощение видимого света при этом происходит либо наночастицей модифицирующего полупроводника, либо наночастицей металла за счёт поверхностного плазмонного резонанса. При этом необходимо отметить, что морфология нанокомпозитов может оказывать существенное влияние на их свойства.

Для модификации TiO_2 наночастицами металлов целесообразно использовать Au и Ag по причине устойчивости этих металлов к окислению на воздухе в нанокристаллическом состоянии. Кроме того, для наноструктур этих металлов характерно наличие оптического поглощения в видимой области за счёт поверхностного плазмонного резонанса. Следует отметить, что, из-за различий в значении работы выхода, наночастицы серебра могут формировать омический контакт с диоксидом титана, в то время как на контакте TiO_2 с наночастица-

ми золота будет формироваться барьер Шоттки. По этой причине влияние этих металлов на ФКА диоксида титана может отличаться.

В качестве модифицирующих полупроводников целесообразно использовать либо полупроводник с энергиями дна зоны проводимости и потолка валентной зоны большими, чем у диоксида титана, либо с меньшими. В первом случае появляется возможность переноса неравновесных электронов с наночастицы модифицирующего полупроводника на TiO_2, а фотогенерированных дырок - в обратном направлении. Такой механизм возможен как в хорошо изученном композитном материале CdS/TiO_2, так и в гораздо менее изученной системе CuO/TiO_2. Во втором случае неравновесные электроны с TiO_2 будут переноситься на модифицирующий полупроводник, а неравновесные дырки - с модификатора на диоксид титана. Примером такого модифицирующего полупроводника может служить оксид вольфрама (VI).

Целью данной работы является разработка подходов к повышению фотокаталитической активности материалов на основе диоксида титана.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Синтез нанокристаллического диоксида титана с контролируемой кристалличностью и фазовым составом,
2. Синтез нанокомпозитов TiO_2 с различными полупроводниками (CuO и WO_3) и металлами (Au и Ag),
3. Разработка и реализация методики количественного определения доли рентгеноаморфной фазы в препаратах TiO_2,
4. Разработка методики измерения ФКА препаратов на основе TiO_2,
5. Определение характера влияния содержания рентгеноаморфной фазы на фотокаталитическую активность препаратов TiO_2 с различной предысторией,
6. Изучение влияния наночастиц полупроводников и металлов на фотокаталитическую активность нанокомпозитов на основе TiO_2.

Научная новизна:

1. Продемонстрировано негативное влияние рентгеноаморфной фазы на фотокаталитическую активность материалов на основе TiO_2 и определена количественная зависимость фотокаталитической активности от доли аморфной фазы. В работе впервые показана возмож-

ность повышения ФКА TiO_2 и материалов на его основе путём направленного удаления рентгеноаморфной фазы.

2. Показано, что модификация TiO_2 оксидом меди (II) приводит к значительному снижению его ФКА при внесении 0.1-2 мольн.% CuO в случае препаратов как с низким, так и высоким содержанием рентгеноаморфных фаз. При этом наблюдаемое снижение ФКА заметно превышает эффект, ожидаемый для аддитивной смеси компонентов.
3. Показано, что фотокаталитическая активность нанокомпозитов $WO_3 \cdot H_2O/TiO_2$ заметно выше ФКА нанокомпозитов WO_3/TiO_2 с аналогичной морфологией частиц и содержанием оксида вольфрама в интервале 1-15 мольн.% WO_3. При этом у нанокомпозитов $WO_3 \cdot H_2O/TiO_2$ появляется фотокаталитическая активность в видимой области спектра.

Практическая значимость заключается в следующем:

1. Предложены методики направленного повышения ФКА диоксида титана, в том числе путём удаления рентгеноаморфной фазы.
2. Разработана методика количественного определения доли рентгеноаморфной фазы в TiO_2 методом рентгенофазового анализа с применением добавок кристаллического стандарта и аморфного гидратированного диоксида титана.
3. Предложенная методика измерения фотокаталитической активности препаратов на основе диоксида титана позволяет уменьшить погрешность измерения ФКА.
4. Фотокаталитическая активность нанокомпозитов Au/TiO_2 и Ag/TiO_2 зависит от метода синтеза (восстановление цитратом натрия, борогидридом натрия либо облучение УФ-излучением), использовавшегося при формировании нанокомпозита. В случае нанокомпозита Ag/TiO_2 наиболее высокой ФКА обладают материалы, полученные с использованием борогидрида натрия, в то время как в случае нанокомпозитов Au/TiO_2 — с использованием цитрата натрия.

Методология и методы исследования. В ходе работы был проведён синтез мезопористого TiO_2 и SiO_2 темплатным методом (гидролизом алкоголятов в растворе ПАВ). Нанокомпозиты CuO/TiO_2 были получены пропиткой прекурсором ($Cu(NO_3)_2$ и $Cu(HCOO)_2$) с последующим отжигом. Нанокомпо-

зиты $WO_3 \cdot H_2O/TiO_2$ получены осаждением $WO_3 \cdot H_2O$ из свежеприготовленного раствора $(NH_4)_2WO_4$. Нанокомпозиты WO_3/TiO_2 получены двумя различными методами: отжигом нанокомпозитов $WO_3 \cdot H_2O/TiO_2$ и пропиткой раствором метавольфрамата аммония с последующей сублимационной сушкой и отжигом. Нанокомпозиты с благородными металлами (Ag и Au) были получены четырьмя различными методами: пропиткой предварительно синтезированными наночастицами металла, восстановлением в растворе с использованием цитрата натрия, восстановлением в растворе с использованием борогидрида натрия и осаждением из раствора под воздействием УФ-излучения.

Полученные препараты были исследованы с использованием следующего набора методов: рентгенофазовый анализ, термогравиметрия, анализ удельной площади поверхности по низкотемпературной сорбции азота, спектроскопия диффузного отражения, ИК-спектроскопия, растровая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микроанализом, просвечивающая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микроанализом и спектроскопией характеристических потерь энергии электронов в области, соответствующей оптическому диапазону спектра.

Для анализа доли рентгеноаморфной фазы проводился количественный рентгенофазовый анализ ряда смесей с добавками кристаллического или аморфного стандарта и с последующим анализом данных с использованием корундовых чисел диоксида титана и используемого стандарта.

Измерения фотокаталитической активности проводились на оригинальной установке, подробное описание характеристик которой приведено в работе. Фотокаталитическая активность измерялась по скорости обесцвечивания красителя метилового оранжевого в дистиллированной воде и фосфатном буферном растворе (pH 6.9). Спектры поглощения регистрировались чаще, чем 10 раз в минуту и были обработаны с использованием оригинального программного обеспечения, написанного лично автором.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Снижение доли аморфного гидратированного диоксида титана позволяет существенно повысить фотокаталическую активность препаратов на основе TiO_2.
2. Получение нанокомпозитов на основе TiO_2 приводит к повышению его фотокаталитической активности в случае композитов

$WO_3 \cdot H_2O/TiO_2$ и к снижению в случае композитов CuO/TiO_2. Максимальная ФКА при этом наблюдается при этом в случае композита $WO_3 \cdot H_2O/TiO_2$ с 5% мольн. оксида вольфрама.

3. Показано появление фотокаталитической активности под воздействием видимого света в случае нанокомпозитов $WO_3 \cdot H_2O/TiO_2$.
4. Показано различное влияние метода восстановления (цитратом натрия, борогидридом натрия, УФ излучением) на фотокаталитическую активность нанокомпозитов Au/TiO_2 и Ag/TiO_2.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались автором на различных российских и международных конференциях, среди которых следует отметить Nano-2014, NanoIsrael-2014 и NanoIsrael-2016. За доклад ”Фотокаталитическая активность препаратов на основе TiO_2 с различным содержанием рентгеноаморфных фаз”автор был награждён дипломом победителя конференции Ломоносов-2015 в секции ”Фундаментальное материаловедение”. За доклад ”Методы синтеза фотокаталитически активных нанокомпозитов WO_3/TiO_2”на LI школе-конференции ФКС (2017) автор был награждён дипломом победителя конкурса стендовых докладов в секции ”Материалы и минералы”. Результаты работы опубликованы в рецензируемых научных журналах, в том числе в высокорейтинговом журнале Applied Catalysis B. Часть результатов работы была получена в рамках работы по ГК 14.740.11.0276 и проектам РФФИ 15-03-99537, 16-33-01044.

Личный вклад. Автором был предложен метод повышения фотокаталитической активности диоксида титана путём направленного повышения его кристалличности. Кроме того, были предложены и апробированы методики, которые позволяют провести удаление рентгеноаморфной фазы без изменения фазового состава кристаллических фаз исходных препаратов. Автором была предложена и реализована методика определения доли рентгеноаморфной фазы в препаратах диоксида титана с использованием количественного рентгенофазового анализа и кристаллических и аморфных стандартов.

На основании опыта работы на установках по измерению фотокаталитической активности в Рурском университете (г. Бохум, Германия) и в ИОНХ РАН автором была предложена и реализована конструкция установки по измерению фотокаталитической активности, описанная в работе. Для автоматизации процесса обработки данных спектрофотометрии раствора автором было

написано соответствующее программное обеспечение.

Автором было предложено получение нанокомпозитов на основе диоксида титана с использованием полупроводников с краем поглощения, расположенном в оптическом диапазоне спектра и с разным расположением зоны проводимости и валентной зоны относительно соответствующих зон диоксида титана. На основании литературных данных о работе выхода диоксида титана, серебра и золота автором было предложено использование этих металлов для создания нанокомпозитов металл/полупроводник, в связи с возможными отличиями в типе контакта в этих случаях и, соответственно, различным влиянием на ФКА композитов. Автором было предложено использование различных методик получения нанокомпозитов с благородными металлами для изучения влияния контактных эффектов на ФКА композитов Au/TiO_2 и Ag/TiO_2.

Автором были синтезированы препараты мезопористого диоксида титана, проведены эксперименты по удалению рентгеноаморфной фазы. Нанокомпозиты на основе TiO_2 были получены под руководством автора и при его непосредственном участии. Исследование полученных препаратов методами рентгенофазового анализа, включая измерение доли рентгеноаморфной фазы, методом оптической спектроскопии диффузного отражения, а также с помощью просвечивающей электронной микроскопии с электронной дифракцией, рентгеноспектральным микроанализом и спектроскопией характеристических потерь энергии электронов было проведено лично автором, также как и измерение фотокаталитической активности препаратов. Исследование полученных препаратов остальными методами проводилось при деятельном участии автора. Обработка полученных результатов проводилась лично автором.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 16 печатных изданиях, 2 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК, 14 — в тезисах докладов.

Диссертационная работа была выполнена при поддержке грантов РФФИ 15-03-99537 и 16-33-01044, а также ГК 14.740.11.0276.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и приложения. Полный объем диссертации **123** страницы текста с **84** рисунками и **4** таблицами. Список литературы содержит **254** наименования.

Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, формулируется цель и ставятся задачи работы.

Первая глава посвящена обзору литературы и состоит из пяти разделов, в первом из которых рассматриваются общие вопросы гетерогенного фотокатализа. Во втором разделе подробно рассматривается структура и свойства различных полиморфных модификаций диоксида титана, фазовые превращения TiO_2, механизм протекающих на поверхности диоксида титана фотокаталитических реакций и способы повышения фотокаталитической активности, в том числе путём осаждения на его поверхность наночастиц металлов и полупроводников.

Третий раздел посвящён методам анализа частично кристаллических материалов, в том числе диоксида титана.

В четвёртом разделе обзора литературы приведены возможные механизмы фотокаталитического разложения органических веществ, рассматриваются теоретические и инструментальные основы измерения ФКА, методы измерения ФКА и факторы, влияющие на воспроизводимость получаемых результатов.

В пятом, заключительном разделе, сформулированы основные выводы из обзора литературы.

Вторая глава посвещена описанию методов синтеза нанокомпозитов, свойства которых исследовались в работе. В частности, описаны методы синтеза композитов CuO/TiO_2 методом пропитки диоксида титана нитратом либо формиатом меди (II) с последующим отжигом. Нанокомпозиты состава $WO_3 \cdot H_2O/TiO_2$ были получены осаждением из свежеприготовленного водного раствора вольфрамата аммония, WO_3/TiO_2 - отжигом нанокомпозитов $WO_3 \cdot H_2O/TiO_2$ либо пропиткой диоксида титана водным раствором метавольфрамата аммония с последующей сублимационной сушкой и термической обработкой. Нанокомпозиты с благородными металлами (Au, Ag) были получены пропиткой предварительно синтезированными наночастицами, осаждением наночастиц под воздействием УФ-излучения, а также восстановлением с использованием цитрата натрия и боргидрида натрия.

В **третьей главе** приведено описание методов анализа исследуемых препаратов, в том числе протокол измерения фотокаталитической активности по скорости фотообесцвечивания метилового оранжевого. Схема спроектированной установки приведена на рис. 1. В рабочую ёмкость (1) кварцевого ре-

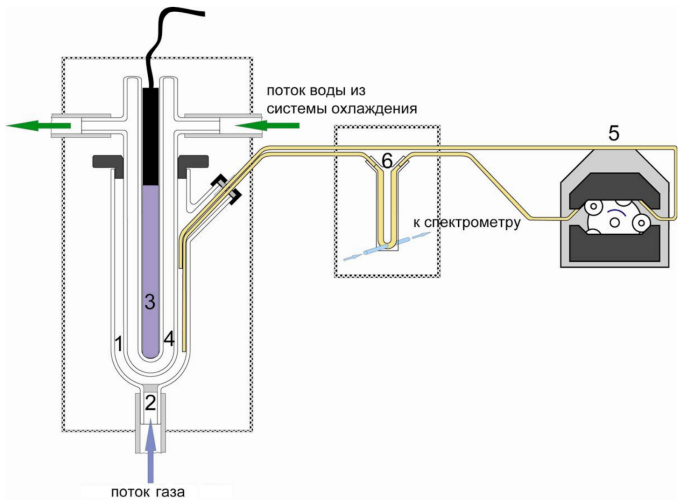

Рис. 1 — Схема измерительной установки, пояснения см. в тексте.

актора IceGlass® помещалась водная суспензия катализатора (0.2 г/л) с красителем метиловым оранжевым (47 мг/л). Значение pH суспензии поддерживалось за счёт использования фосфатного буферного раствора (pH 6.9). Для подтверждения окислительного механизма обесцвечивания в предложенных условиях использовалось пропускание азота и воздуха через пористую мембрану (2). Суспензия освещалась ртутной лампой высокого давления (3) с потребляемой мощностью 5 Вт. Измерения проводились при 40°C. Для термостатирования суспензии использовался контур (4), позволяющий также с использованием раствора жидкого светофильтра облучать суспензию светом видимого диапазона. Пробоотбор для спектрофотометрии происходил в непрерывном режиме с использованием перистальтического насоса (5). Спектрофотометрические измерения производились с использованием кюветного отсека оригинальной конструкции, ксеноновой лампы HPX-2000 и спектрофотометра OceanOptics QE65000. Измеренные спектры обрабатывались с использованием программного обеспечения собственной разработки, написанное на языке программирования *Python 2.7*. Из полученных данных о скорости обесцвечивания метилового оранжевого рассчитывалась константа скорости первого порядка и нормировалась на массу либо удельную площадь поверхности образца. Фотокаталитическая активность исследуемых препаратов определялась в нормировке на

скорость фотообесцвечивания метилового оранжевого коммерческим препаратом P25 Degussa по формулам:

$$\text{ФКА}_m(S) = \frac{r_S/m_S}{r_{P25}/m_{P25}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$\text{ФКА}_{S_{\text{уд}}}(S) = \text{ФКА}_m(S) \cdot \frac{S_{\text{уд}}(P25)}{S_{\text{уд}}(S)} \cdot 100\%, \quad (2)$$

В **четвертой главе** приведено обсуждение результатов, полученных в работе. Первый раздел посвящён подробному описанию особенностей методики измерения ФКА в предложенной установке. Приведено также обоснование выбора параметров установки, в частности, концентраций красителя и катализатора.

Второй раздел посвящён анализу влияния кристалличности на фотокаталитическую активность TiO_2. В частности, в нём приводятся результаты рентгенофазового анализа исходных препаратов диоксида титана, как коммерческих (P25 Degussa, Hombikat UV100), так и полученных в ходе работы (мезопористый препарат $mTiO_2$ и аморфный $amTiO_2$). Был проведён количественный рентгенофазовый анализ присутствующих в препаратах кристаллических фаз и измерение размеров соответствующих областей когерентного рассеяния. Полученные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Сводная таблица результатов исследования TiO_2: состав кристаллической фазы, $S_{\text{уд}}$, измеренная доля аморфной фазы, данные термогравиметрии и ФКА

Образец	R:A:B[а],%	$S_{\text{уд}}$, м^2/г	ФКА,%	ω_{Am},%	Δm, %	Δm_{aq},%	$\omega_{Am}TiO_2$,%
$amTiO_2$	-:-:-	250	0[б]	100	27	21.5	78.5
P25	14:86:- ± 2	40	100	14 ± 1	2.3	0.9	13 ± 2
UV100	-:100:-	330	15	32 ± 2	11.2	6.5	25 ± 2
UV100ac	-:100:-	280	75	32 ± 2	15.0	7.9	24 ± 2
UV100@400	-:100:-	170	45	25 ± 2	6.3	3.0	22 ± 2
UV100@500	-:100:-	130	42	20 ± 5	5.7	3.0	17 ± 5
$mTiO_2$	-:87:13 ± 3	160	5	30 ± 1	5.6	2.4	28 ± 1
$mTiO_2$ac	-:87:13 ± 3	160	33	24 ± 2	6.5	2.7	24 ± 2
$mTiO_2$@400	-:87:13 ± 5	110	60	23 ± 2	4.5	2.0	20 ± 2
$mTiO_2$@500	-:90:10 ± 5	60	85	19 ± 2	2.8	0.9	18 ± 1

[а] R:A:B — соотношение фаз рутил : анатаз : брукит в кристаллической части препарата
[б] Наблюдаемая ФКА находится в пределах собственного обесцвечивания МО под воздействием УФ без катализатора

Далее приводятся результаты исследования исходных препаратов TiO_2 методом просвечивающей электронной микроскопии. В частности, с использованием темнопольной микроскопии в коническом режиме с выделенным апертурой максимумом [1 0 1] анатаза показано присутствие значительного количества рентгеноаморфной фазы в препаратах мезопористого диоксида титана и коммерческом препарате Hombikat UV100 (см. рис. 2). При этом проводить количественный анализ доли рентгеноаморфной фазы в препаратах с использованием просвечивающей электронной микроскопии не представляется целесообразным как по причине малой репрезентативности, так и в связи с кристаллизацией препаратов в процессе измерения (см. рис. 3).

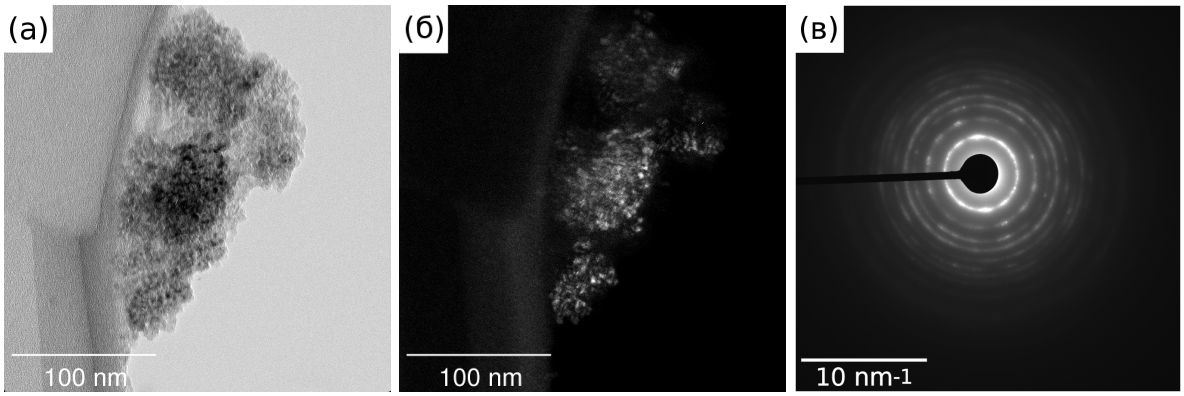

Рис. 2 — (а) Изображение ПЭМ препарата UV100, полученное в режиме светлого поля, (б) изображение того же участка, полученное в темнопольном коническом режиме (выделен пик [1 0 1] анатаза), (в) соответствующая картина электронной дифракции.

Для количественного определения доли рентгеноаморфной фазы предлагается использование количественного рентгенофазового анализа с использованием добавок кристаллического стандарта. Для этого производился рентгенофазовый анализ приготовленных смесей (см. рис 4а), затем производился их количественный анализ с использованием корундовых чисел. Из рассчитанной таким образом доли кристаллического стандарта $\omega_{XRD}(St)$, его внесённой массы m_{St} и массы образца m_{Sample} рассчитывали долю содержащейся в образце рентгеноаморфной фазы по формуле:

$$\omega_{Am} = 1 + \frac{m_{St}}{m_{Sample}} \cdot \left(1 - \frac{1}{\omega_{XRD}(St)}\right) \tag{3}$$

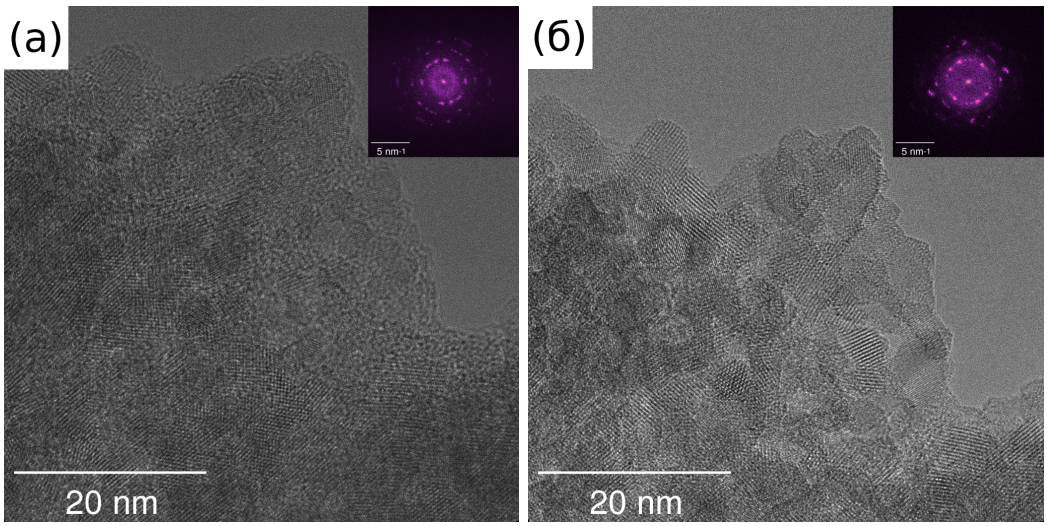

Рис. 3 — (а) Изображение ПЭМ, препарат UV100, (б) изображение ПЭМ той же области после 30 мин облучения. На врезках — результат Фурье-преобразования.

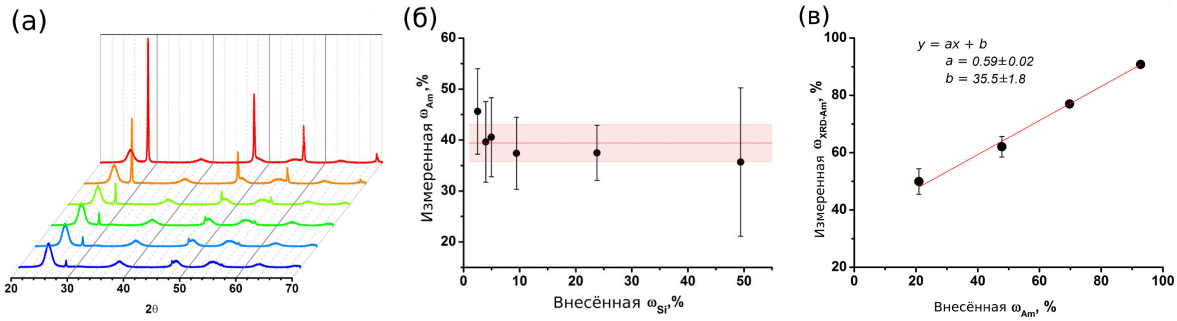

Рис. 4 — (а) Дифрактограммы смесей Si и препарата mTiO_2, (б) рассчитанная ω_{Am} в зависимости от внесённой доли Si (среднее значение с отклонением обозначено красной линией), (в) измеренная доля рентгеноаморфной фазы в зависимости от добавленной.

Результаты расчётов приведены на рис. 4б. Отмечается, что применение ряда различных навесок в данной методике позволяет снизить случайную погрешность измерения. Расчёт погрешностей приведён в тексте раздела. Устойчивость методики проверялась по результатам анализа смесей исследуемого образца с навесками аморфного диоксида титана (см. рис. 4в). Показано, что результат, полученный в этом эксперименте, в пределах погрешности согласуется с ранее полученным результатом.

Далее приводятся данные анализа удельной площади поверхности исследуемых препаратов (см. таблицу 1). Следует отметить, что максимальная удельная площадь поверхности наблюдается у препаратов с минимальной ФКА, что в общем случае нехарактерно для катализаторов.

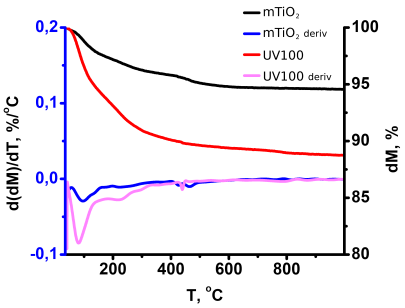

Рис. 5 — Термограммы и их первые производные по температуре для препаратов UV100 и $mTiO_2$.

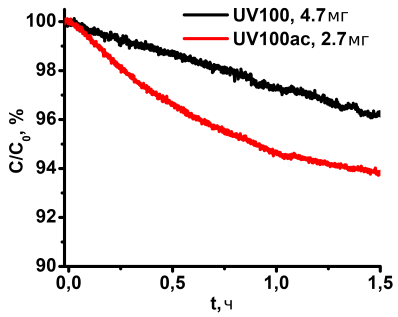

Рис. 6 — Кинетические кривые фотообесцвечивания МО в присутствии препарата UV100 до и после обработки в кислоте.

Приведены также результаты термогравиметрии различных препаратов диоксида титана. В частности, показана необходимость учёта вклада физически сорбированной воды в расчётах массовой доли рентгеноаморфного диоксида титана. Для этого было предложено построить графики первой производной потери массы по температуре от температуры, рассчитанные из данных термогравиметрии (рис. 5). Доля физически сорбированной воды рассчитывалась по потере массы на температуре, соответствующей окончанию минимума на дифференциальной кривой.

Далее рассматриваются вопросы удаления рентгеноаморфной фазы для изучения её влияния на свойства диоксида титана. Рассматривается обработка двумя различными методами. Первый основан на кристаллизации аморфного TiO_2 в ходе отжига при температурах выше 400 °C. Проведён выбор оптимального режима отжига, который, с одной стороны, приводит к кристаллизации аморфного диоксида титана, а с другой — не приводит к образованию фазы рутила и спеканию препарата с соответствующим снижением удельной площади поверхности.

В частности, на основании проведённой работы было предложено использование кратковременных отжигов (15 мин) при температуре в диапазоне 400°C-500°C. Данные о содержании анатаза, размере ОКР, удельной площади поверхности и ФКА мезопористого диоксида титана после кратковременных отжигов при различных температурах приведены на рис. 7.

Второй метод заключается в обработке частично кристаллического диоксида титана раствором HNO_3 в течение 3 ч. Показано, что такая обработка

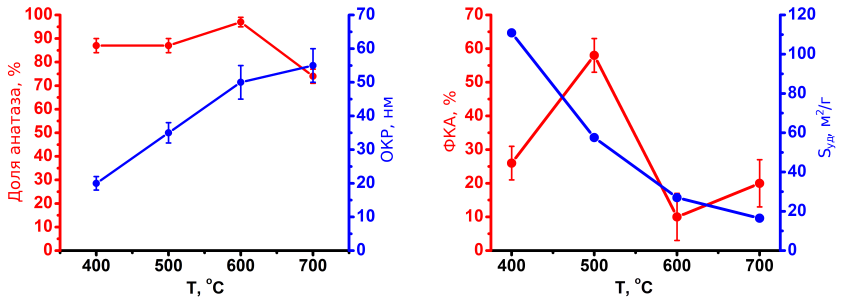

Рис. 7 — Доля анатаза, ОКР, $S_{уд}$ и ФКА препарата $mTiO_2$ после быстрого отжига (15 мин, разогретая печь).

приводит к снижению массовой доли аморфного гидратированного диоксида титана как в препарате мезопористого TiO_2, так и в коммерческом препарате Hombikat UV100. Фотокаталитическая активность при такой обработке увеличивается в несколько раз (см. таблицу 1). Пример кинетических кривых фотообесцвечивания МО для препарата UV 100 до и после обработки приведены на рис. 6.

На основании данных, полученных в ходе исследования различных препаратов диоксида титана и приведённых в таблице 1, была построена зависимость фотокаталитической активности от массовой доли аморфного гидратированного диоксида титана в препарате (см. рис. 8). Показано, что препараты с большой массовой долей аморфного диоксида титана (более 30%) обладают крайне низкой фотокаталитической активностью. При этом продемонстрирована возможность повышения ФКА этих препаратов путём направленного удаления аморфной фазы.

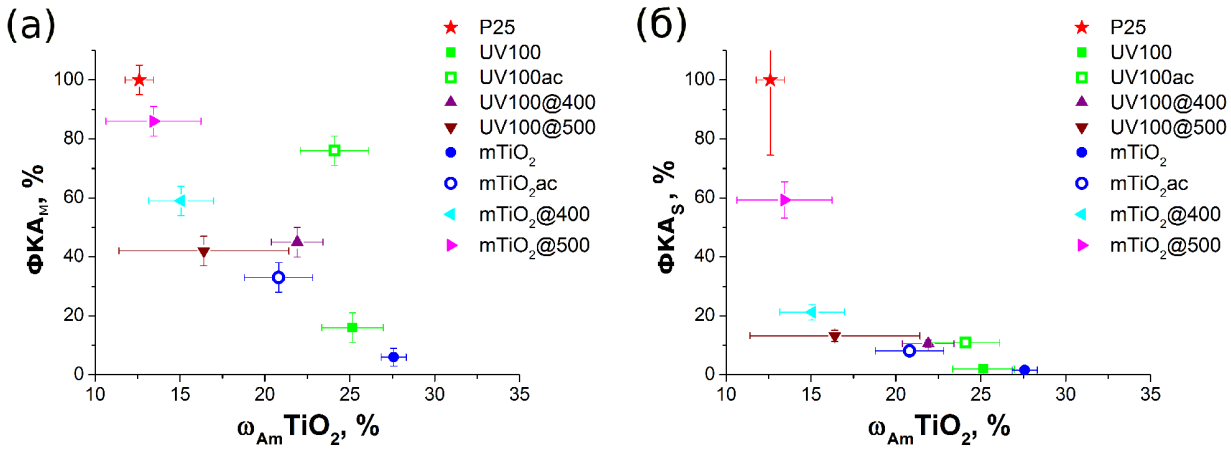

Рис. 8 — Зависимость ФКА от доли аморфного гидратированного диоксида титана: (а) в нормировке на массу навески, (б) в нормировке на $S_{уд}$ [1].

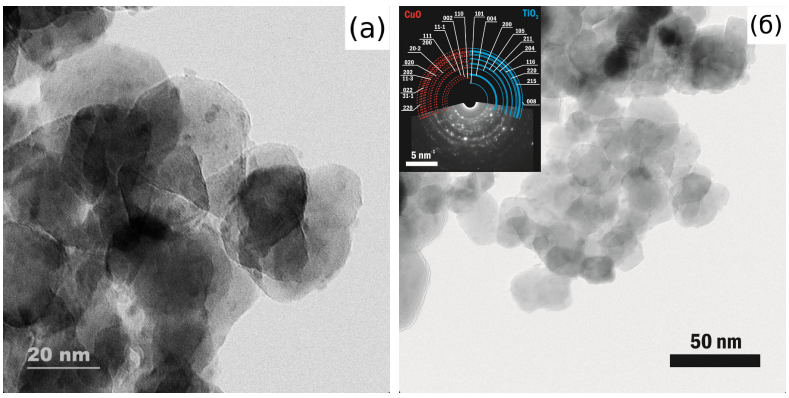

Рис. 9 — Микрофотографии ПЭМ нанокомпозитов CuO/TiO_2 [2].

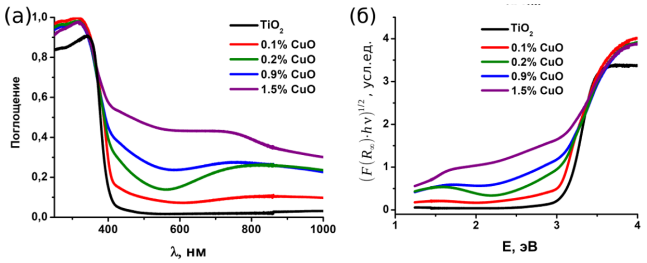

Рис. 10 — (а) Спектры диффузного отражения нанокомпозитов CuO/TiO_2, (б) они же, перестроенные в координатах Тауца.

В третьем разделе представлены результаты исследования нанокомпозитов полупроводник/диоксид титана.

Показано, что предложенная методика синтеза нанокомпозитов приводит к получению препаратов CuO/TiO_2. В частности, это было доказано методами РФА и ПЭМ с электронной дифракцией (рис. 9). Показано присутствие фазы CuO (тенорит) в полученных препаратах. Спектры диффузного отражения данных композитов приведены на рис. 10.

Содержание оксида меди в полученных композитах было подтверждено методом РСМА, при этом равномерность распределения CuO по образцам проверяли с использованием РСМА-картирования. Измерения фотокаталитической активности проводили с нормировкой наблюдаемой константы скорости на массу образца и ФКА исходного TiO_2. Полученные результаты приведены на рис. 11. Погрешность измерения ФКА нанокомпозитов составляет не более 20%, что подтверждалось путем проведения повторных экспериментов.

Для более корректной оценки влияния модификатора на ФКА диоксида титана была также построена зависимость фотокаталитической активности от доли внесённого модификатора в аддитивном приближении невзаимодействующих отдельно расположенных фракций катализаторов. Согласно этой моде-

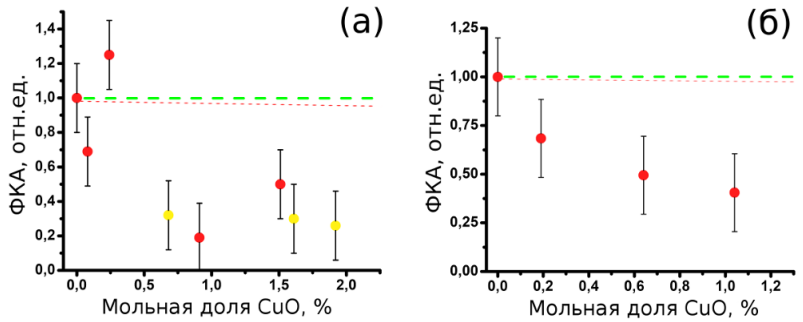

Рис. 11 — Результаты измерения ФКА нанокомпозитов CuO/P25 (а) и CuO/mTiO$_2$ (б) с нормировкой на ФКА исходного диоксида титана.

ли, каждая из фракций обладает своей ФКА и не изменяет поток света, получаемый другой фракцией. В таком приближении ФКА смеси ($P_{\sum}$) будет линейно зависеть от массовой доли компонентов и их ФКА:

$$P_{\sum} = (1 - x) \cdot P_A + x \cdot P_B, \tag{4}$$

где x - массовая доля компонента B. Это приближение позволяет сделать оценку максимально достижимой ФКА в случае невзаимодействующей смеси препаратов.

Показано, что модификация TiO$_2$ оксидом меди приводит к понижению ФКА как в случае композитов на основе препарата P25, так и в случае мезопористого диоксида титана mTiO$_2$. Необходимо отметить, что ФКА механической смеси CuO и TiO$_2$ с мольной долей CuO 1-2%, рассчитанная по уравнению 4, составляет 98% от ФКА исходного TiO$_2$, в то время как наблюдаемое снижение ФКА в этом диапазоне концентраций составило $\sim$ 50%. Снижение ФКА невзаимодействующих частиц также возможно за счёт эффекта затенения, но этот эффект относительно слаб при малых концентрациях модифицирующей добавки. Таким образом, снижение ФКА диоксида титана при модификации его поверхности оксидом меди (II) происходит, по всей видимости, за счёт взаимодействия частиц полупроводников. Такой эффект может объясняться либо низкой эффективностью разделения неравновесных носителей заряда в данной системе, либо меньшей скоростью реакций окисления на поверхности CuO.

Далее приведены результаты исследования нанокомпозитов WO$_3$·H$_2$O/TiO$_2$, полученных осаждением из свежеприготовленного воль-

фрамата аммония по реакциям:

$$WO_3 \cdot xH_2O \ + \ 2NH_3 \cdot H_2O \rightarrow (NH_4)_2WO_4 \ + \ (x+1)H_2O, \qquad (5)$$

$$(NH_4)_2WO_4 \ + \ 2HCl \rightarrow 2NH_4Cl + WO_3 \cdot H_2O. \qquad (6)$$

По данным рентгенофазового анализа и электронной микроскопии, в данных препаратах действительно формируется фаза $WO_3 \cdot H_2O$ в виде пластинчатых частиц (рис. 12). На спектрах диффузного отражения (рис. 13) присутствует край поглощения в диапазоне энергий 2.4-2.5 эВ, соответствующий гидратированному оксиду вольфрама.

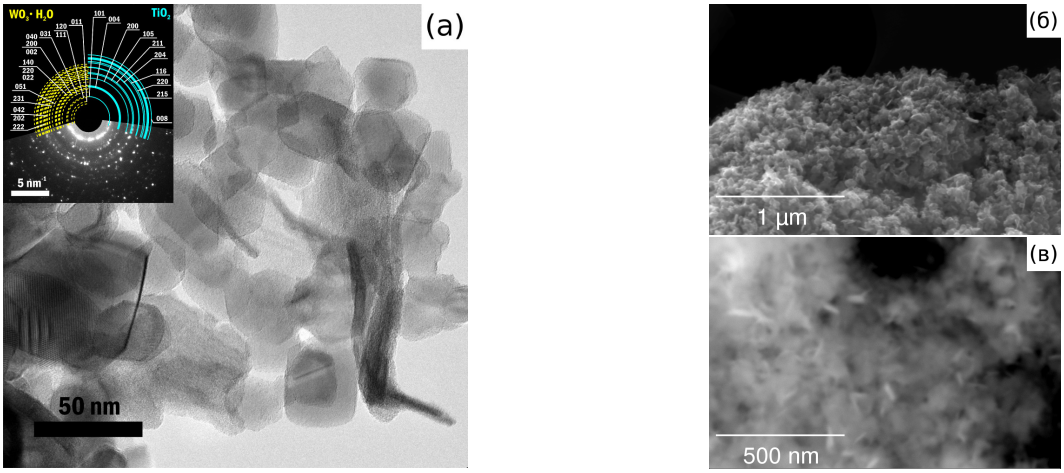

Рис. 12 — Результаты ПЭМ (а) и РЭМ нанокомпозитов WO_3/TiO_2 (б), в том числе в режиме химического контраста (в) [2]

Фотокаталитическую активность нанокомпозитов WO_3/TiO_2 измеряли аналогично ФКА CuO/TiO_2. Результаты измерений приведены на рис. 14. Было показано, что композиты $WO_3 \cdot H_2O/TiO_2$ проявляют более высокую ФКА в УФ-диапазоне по сравнению с исходными препаратами TiO_2. Данный резуль-

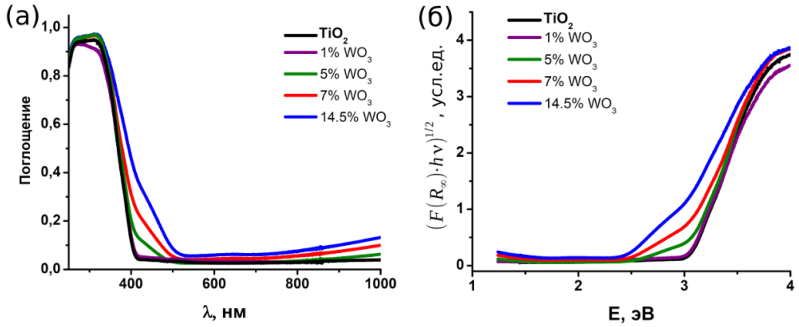

Рис. 13 — (а) Спектры диффузного отражения нанокомпозитов WO_3/TiO_2, (б) они же, перестроенные в координатах Тауца.

тат, по всей видимости, объясняется повышением времени жизни фотогенерированных носителей заряда за счёт их пространственного разделения.

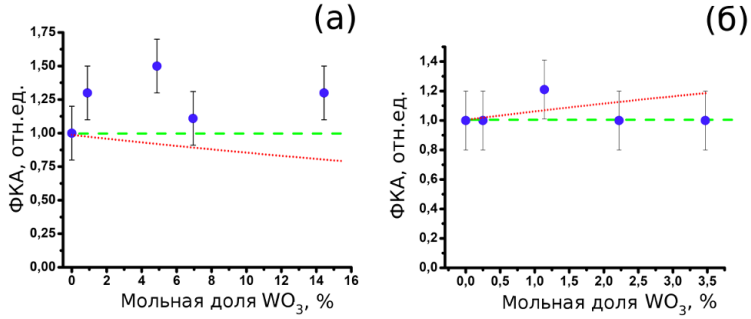

Рис. 14 — Результаты измерения фотокаталитической активности WO_3/P25 (а) и WO_3/TiO_2 (б) с нормировкой на ФКА исходного диоксида титана.

Необходимо отметить, что продемонстрированное повышение ФКА наблюдается относительно исходного препарата диоксида титана. Если же провести расчёт по уравнению 4, то смесь гидратированного оксида вольфрама и TiO_2 при мольной доле оксида вольфрама 10% должна проявлять ФКА $\sim$85% от исходного TiO_2 даже без учёта эффекта затенения.Итак, наблюдаемое повышение ФКА, по всей видимости, связано со взаимодействием частиц диоксида титана и $WO_3 \cdot H_2O$.

Наличие максимума на концентрационной зависимости ФКА от доли внесённого WO_3 также наблюдается в ряде работ и может объясняться либо снижением поверхности TiO_2, доступной для фотокаталитических реакций, либо снижением потока света, попадающего на TiO_2 (эффект затенения). В связи с этим было предложено также исследовать влияние пространственного распределения на фотокаталитическую активность нанокомпозитов WO_3/TiO_2.

Далее приводятся результаты исследования нанокомпозитов на основе диоксида титана с безводным WO_3, которые были получены двумя способами: отжигом предварительно синтезированного $WO_3 \cdot H_2O/TiO_2$ и пропиткой TiO_2 раствором метавольфрамата аммония с последующей сублимационной сушкой и отжигом. Было показано, что морфология пластинчатых частиц при отжиге практически не меняется, в то время как фотокаталитическая активность полученных препаратов заметно снижается (см. рис. 15а). По всей видимости, это связано с тем, что край поглощения $WO_3 \cdot H_2O/TiO_2$ расположен в более длинноволновой области спектра.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, формирования выделенной фазы WO_3 при использовании второго метода синеза не наблюдается

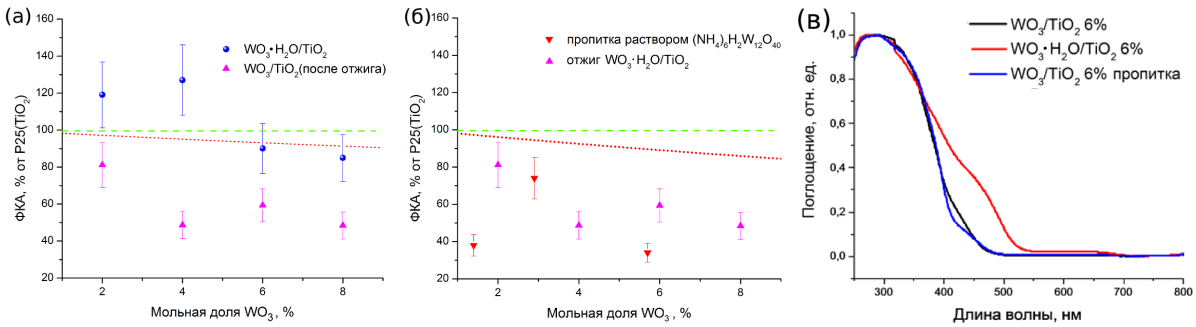

Рис. 15 — (а) ФКА $WO_3 \cdot H_2O/TiO_2$ до и после отжига, (б) ФКА WO_3/TiO_2, полученного различными методами, (в) СДО препаратов $WO_3 \cdot H_2O/TiO_2$ до и после отжига.

до 8% мольн., что косвенным образом свидетельствует о равномерном распределении оксида вольфрама по поверхности препарата TiO_2. По данным картирования сигнала РСМА, полученного с использованием ПРЭМ с отдельных наночастиц композита, вольфрам в пределах композита распределён равномерно. Фотокаталитическая активность этих образцов, тем не менее, практически не отличается от ФКА препаратов, содержащих пластинчатые частицы WO_3 (см. рис. 15б).

В этом же разделе обсуждается появление фотокаталитической активности под воздействием света видимого диапазона в случае нанокомпозитов $WO_3 \cdot H_2O/TiO_2$ (см. рис. 16).

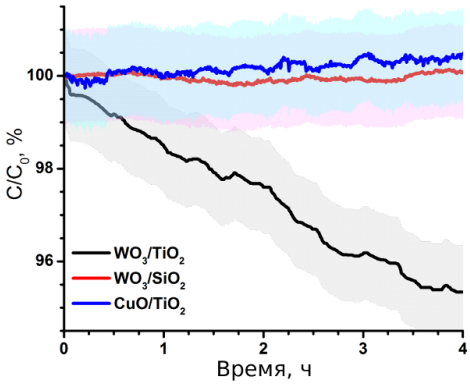

Рис. 16 — Кинетические кривые фотообесцвечивания МО в присутствии указанного катализатора под воздействием видимого света.

Четвёртый раздел обсуждения результатов посвящён нанокомпозитам металл/полупроводник. В этом разделе приведены данные рентгенофазового анализа нанокомпозитов Au/TiO_2 и Ag/TiO_2, подтверждающие их фазовый состав и спектры диффузного отражения ряда композитов, подтверждающие наличие пика поверхностного плазмонного резонанса в видимой области спек-

тра. Приведены также микрофотографии ПЭМ препаратов, синтезированных по различным методикам, а также результаты их статистической обработки. Следует отметить, что для этих нанокомпозитов были получены как карты элементного состава с использованием метода РСМА (рис. 17а,б), так и спектры характеристических потерь энергий электрона в энергетическом диапазоне, перекрывающим видимую область спектра. На этих спектрах (пример приведён на рис. 17в) также наблюдается максимум поглощения, соответствующий частоте поверхностного плазмонного резонанса.

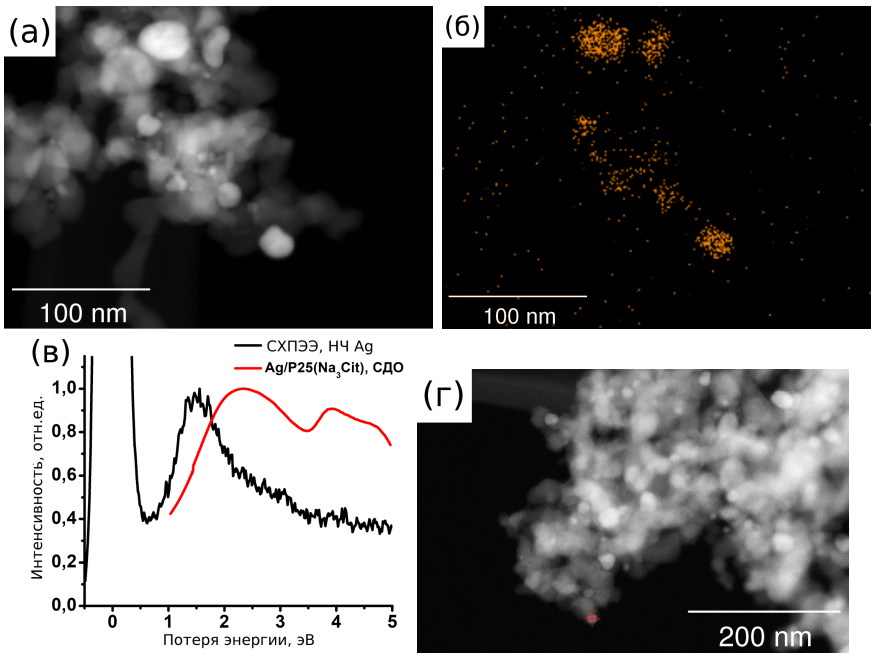

Рис. 17 — Микрофотография ПРЭМ нанокомпозита Ag/TiO_2 (а) и соответствующая ей карта Ag L_α (б), СХПЭЭ, полученный с отдельной наночастицы и сопоставленный со спектром СДО (в), ПРЭМ-изображение соответствующей области образца (г).

Результаты исследования фотокаталитической активности композитов металл/TiO_2, синтезированных по различным методикам, приведены в таблице 2. Полученные композиты демонстрируют высокую фотокаталитическую активность, в том числе и в видимом диапазоне спектра, как в воде, так и в буферном растворе.

Следует отметить, что для нанокомпозитов с золотом и серебром наблюдается различное изменение ФКА при изменении метода восстановления. Так, при использовании более мягкого восстановителя цитрата натрия были получены препараты Au/TiO_2 с более высокой ФКА, чем в случае использования боргидрида натрия. Такое поведение согласуется с ожидаемым в случае эф-

Таблица 2 — Результаты исследования ФКА нанокомпозитов с металлическими наночастицами

Препарат	ФКА, % от P25 дистиллят	ФКА, % от P25 Фосфатный буферный раствор
Au/P25-Cit	230	270
Au/P25-BH4	180	190
Au/P25-UV	180	280
Ag/P25-Cit	95	—
Ag/P25-BH4	200	—
Ag/P25-UV	100	—

фективного разделения носителей заряда на контакте металл-полупроводник: более медленное восстановление позволяет получить композит с лучшим контактом, и, следовательно, с более высоким ФКА. В случае с серебром наблюдается противоположная закономерность — более медленное восстановление приводит к снижению ФКА. Это может объясняться наличием омического контакта на интерфейсе Ag/TiO_2 и, соответственно, неэффективным разделением фотогенерированных носителей заряда.

В **заключении** приведены основные результаты работы, которые заключаются в следующем:

1. Проведенные по предложенной методике измерения доли рентгеноаморфных фаз в диоксиде титана методом рентгенофазового анализа с применением добавок кристаллического стандарта и аморфного диоксида титана указывают на взаимосвязь количества рентгеноаморфных фаз с методом синтеза материала. Результаты измерения фотокаталитической активности этих препаратов указывают на значительное негативное влияние рентгеноаморфных фаз на фотокаталитическую активность TiO_2. Впервые показано, что удаление рентгеноаморфных фаз, содержащихся в диоксиде титана, позволяет существенно повысить его фотокаталическую активность.
2. Предложенные подходы к осаждению наночастиц полупроводников с различным расположением энергетических зон относительно TiO_2 (CuO, WO_3) на диоксид титана приводят к формированию нанокомпозитов полупроводник/TiO_2. Результаты проведенных оригинальных исследований фотокаталитической активности этих нанокомпозитов указывают на не аддитивный характер зависимости их фотока-

талитической активности при изменении массовых соотношений диоксид титана/полупроводник. В частности, было показано, что осаждение CuO на диоксид титана приводит к заметному снижению его фотокаталитической активности, в то время как осаждение гидратированного оксида вольфрама — к её повышению.

3. Сравнение фотокаталитической активности композитов $WO_3 \cdot H_2O/TiO_2$ и $WO_3 \cdot H_2O/SiO_2$ указывает на появление фотокаталитической активности под воздействием видимого света в случае нанокомпозитов $WO_3 \cdot H_2O/TiO_2$ вследствие взаимного положительного влияния $WO_3 \cdot H_2O/TiO_2$ и TiO_2 в таком композите.
4. Сравнением фотокаталитических свойств TiO_2 и нанокомпозитов Ag/TiO_2 и Au/TiO_2 показано, что фотокатализаторы металл/TiO_2 могут обладать высокой фотокаталитической активностью, а также могут проявлять фотокаталитическую активность и при воздействии света видимого диапазона. Было показано, что увеличение фотокаталитической активности под воздействием УФ-излучения, а также появление фотокаталитической активности при воздействии света видимого диапазона на суспензию нанокомпозита связано с тем, какой из методов восстановления (цитратом натрия, боргидридом натрия, УФ излучением) использовался при формировании композита металл/TiO_2 и зависит от работы выхода металла, контактирующего с TiO_2.

Публикации автора по теме диссертации

1. The amorphous phase in titania and its influence on photocatalytic properties / V.A. Lebedev, D.A. Kozlov, I.V. Kolesnik et al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2016. — Vol. 195. — Pp. 39 – 47. — URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337316303411.

2. Фотокаталитические свойства нанокристаллического TiO_2, модифицированного CuO и WO_3 / В. А. Лебедев, В. В. Судьин, Д. А. Козлов, А. В. Гаршев // *Российские нанотехнологии*. — 2016. — Т. 11, № 1-2. — С. 27–34.

3. Исследование оптических и фотокаталитических свойств композиционных материалов Ag/TiO_2, Ag/ZnO / Д. А Козлов, В. А. Лебедев, К. М. Хазова, А. В. Гаршев // LI школа ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния (ФКС-2017), 11-16 марта 2017. — Санкт Петербург, Россия, 2017.

4. Методы синтеза фотокаталитически активных нанокомпозитов WO_3/TiO_2 / К. М. Хазова, В. А. Лебедев, Д. А Козлов и др. // LI школа ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния (ФКС-2017), 11-16 марта 2017. — Санкт Петербург, Россия, 2017.

5. Amorphous phase content in titania catalysts: quantitative measurements and influence on photocatalytic properties / V. A. Lebedev, D. A. Kozlov, A. S. Poluboyarinov et al. // Absracts of NaNoIsrael 2016, The 5th International Nanotechnology Conference & Exhibition. — Kenes Exhibitions Israel, 2016. — Pp. 480–480.

6. Studying the SPR peak position in metal/semiconductor nanocomposites using Libra 200FE MC / A. V. Garshev, D. A. Kozlov, A. Yu Polykov, V. A. Lebedev // Abstracts of the V International Conference State-of-the-art Trends of Scientific Research of Artificial and Natural Nanoobjects (STRANN-2016). — Санкт-Петербург, 2016. — Pp. 100–101.

7. The influence of contact effects on the SPR peak position in metal/semiconductor nanocomposites / Kozlov Daniil, Lebedev Vasily, Polyakov Alexander, Garshev Alexei // Absrats of NaNoIsrael 2016, The 5th International Nanotechnology Conference & Exhibition. — Kenes Exhibitions Israel, 2016. — P. [507].

8. Получение фотокаталитически активных материалов на основе оксидов титана и вольфрама / К. М. Хазова, Д. А. Козлов, В. А. Лебедев, А. В. Гаршев // VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи (НАНО2016). Москва. 22-25 ноября 2016 г. / Сборник материалов. — ИМЕТ РАН Москва, 2016. — С. 502–503.

9. Получение, оптические и фотокаталитические свойства композиционных материалов (Ag/ZnO, Ag/TiO_2, Au/ZnO, Au/TiO_2) / Д. А. Козлов, В. А. Лебедев, К. М. Хазова, А. В. Гаршев // VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи (НАНО2016).

Москва. 22-25 ноября 2016 г. / Сборник материалов. — ИМЕТ РАН Москва, 2016. — С. 486–488.

10. *Козлов Д. А., Лебедев В. А., Гаршев А. В.* Получение, оптические и фотокаталитические свойства композиционных материалов (металлические наночастицы / полупроводник) // Материалы Международного молодёжного научного форума ”Ломоносов-2016”. — МАКС Пресс Москва, 2016.

11. Синтез нанокомпозитов WO_3/TiO_2 для применения в фотокаталитических процессах / К. М. Хазова, Д. А. Козлов, В. А. Лебедев, А. В. Гаршев // Материалы международого молодежного научного форума ”Ломоносов-2016”. — Москва: Москва, 2016.

12. *Лебедев В. А., Козлов Д. А., Колесник И. В.* Фотокаталитическая активность препаратов на основе TiO_2 с различным содержанием рентгеноаморфных фаз // Материалы Международного молодежного научного форума ”ЛОМОНОСОВ-2015”. — МАКС Пресс (Москва), 2015.

13. Decoration of titania by metal and semiconductor nanoparticles to improve of its photocatalytic activity / V. A. Lebedev, D. A. Kozlov, V. V. Sudin et al. // Abstracts of The 4th International Nanotechnology Conference & Exhibition NanoIsrael 2014. — Kenes Exhibition Tel Aviv, Israel, 2014. — Pp. 211–211.

14. Photocatalytic activity of titania-based nanocomposites with metals (Cu, Ag) and semiconductors (CuO, WO_3) / V. A. Lebedev, D. A. Kozlov, V. V. Sudin et al. // XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), July 13-18, 2014 Moscow, Russia. — Moscow Moscow, Russia, Moscow, 2014.

15. High-resolution Transmission Electron Microscopy and its application to nanomaterials / A. V. Garshev, V. A. Lebedev, A. A. Eliseev, V. I. Putlyaev // International conference ”Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials”. — Ekaterinburg, 2014. — Pp. 9–9.

16. *Козлов Д. А., Лебедев В. А.* Синтез и исследование нанокомпозитных материалов состава Ag/TiO_2 и CuO/TiO_2 // Материалы Международного молодежного научного форума ”ЛОМОНОСОВ-2013”. — МАКС Пресс Москва, 2013.

Благодарности

Автор выражает благодарность:

Шапореву А.С. за обучение практическим аспектам методов исследования полупроводниковых наноматериалов, в том числе основам фотокаталитических экспериментов, Елисееву А.А. и Петухову Д.И. за обучение работе с разнообразным научным оборудованием, а также за помощь в интерпретации получаемых результатов, Шаталовой Т.Б., Евдокимову П. и Ёрову Х. за помощь в проведении термогравиметрии, Шляхтину О.А. за проведение сублимационной сушки большого количества препаратов, Колесник И.В. за проведение ИК-спектроскопии, Васильеву Р.Б. за плодотворную дискуссию по теме работы, Субботину Д.П. за помощь в освоении языка программирования *Python*, Акиншину А. за предоставление LaTeX шаблона диссертации и автореферата с оформлением по ГОСТ Р 7.0.11-2011 под свободной лицензией CC BY 4.0, David Nečas (*Yeti*) за оперативное внесение дополнений в исходный код программы *Gwyddion*, Козлову Д.А., Судьину В.В. и Хазовой К.М. за помощь в работе, Гаршеву А.В. за научное руководство и обучение работе на различных электронных микроскопах, а также всему коллективу группы электронной микроскопии и лаборатории неорганического материаловедения.

Кроме того, автор выражает глубокую признательность родным и близким за моральную поддержку.