

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Денисенко Андрей Викторович

**Синтез наноструктурированных материалов на основе диоксида титана
и меди для каталитических процессов**

05.17.01 Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2020

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Научный руководитель доктор химических наук, профессор Михайличенко Анатолий Игнатьевич

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, доцент
Лановецкий Сергей Викторович

профессор кафедры химической технологии и экологии Березниковского филиала ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

доктор химических наук
Гринберг Виталий Аркадьевич

главный научный сотрудник лаборатории процессов в химических источниках тока ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук»

Ведущая организация федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук»

Защита диссертации состоится «11» февраля 2021 г. в 10.00 на заседании диссертационного совета РХТУ.05.01 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9 ауд. 443, конференц-зал)

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета РХТУ.05.01

кандидат технических наук Стоянова А.Д.



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. На сегодняшний день, одними из самых исследуемых объектов, являются полупроводниковые наноматериалы. Среди них выделяются материалы на основе диоксида титана. Интерес к TiO_2 обусловлен его свойствами, а также перспективами применения. Спектр возможного применения материала достаточно широк: от использования в области фотокаталитических (ФК) процессов до интеграции материала в современную микроэлектронику. В зависимости от области применения имеются некоторые лимитирующие свойства материала, в особенности размер частиц, которые влияют на эффективность применения. Среди существующих методов получения наноматериалов на основе TiO_2 с управляемыми свойствами наиболее многообещающим является метод электрохимического окисления титана (метод анодирования). Этот метод дает возможность управлять характеристиками и свойствами получаемых анодных нанотрубчатых материалов в широком диапазоне путем вариации условий анодирования. В связи с этим, установление связи между условиями получения и характеристиками нанотрубок является важным аспектом, который необходимо изучать при поисках практического применения данного материала. Из всего широкого спектра областей внедрения нанотрубчатых материалов наибольшее внимание исследователи уделяют фотокатализу. ФК процессы позволяют достигать полного окисления органических загрязнителей, в том числе трудноокисляемых, до безвредных веществ. При этом, по сравнению с традиционными методами очистки для их реализации не требуется подготовка и переработка дополнительных реагентов и материалов. По данным всемирной организации здравоохранения фенол является наиболее опасным и распространенным загрязнителем промышленных стоков. Таким образом, создание фотокаталитической системы, позволяющей эффективно очищать водную среду от фенола, является актуальной задачей. Ранее нанотрубчатое покрытие TiO_2 продемонстрировало высокую фотокаталитическую активность (ФА) в процессе окисления органических красителей (по сравнению с коммерческим катализатором Degussa P-25). Было установлено, что лимитирующей стадией

процесса является внутренняя диффузия молекул. Одним из способов, позволяющих нивелировать диффузные ограничения процесса, является получение нанотрубок (НТ) с большим диаметром. Это можно сделать путем расширения диапазона параметров анодирования. Применение пленок из НТ TiO_2 в качестве фотокатализатора имеет ряд достоинств из-за уникальной геометрии материала, а генезис таких покрытий с наночастицами различной природы (металлов, оксидов металлов, полупроводников) открывает возможность повышения эффективности катализатора.

Цель данной работы состояла в разработке метода получения композитных материалов на основе упорядоченной матрицы из нанотрубок диоксида титана и медьсодержащих наночастиц для фотокаталитических систем жидкофазной деструкции фенола.

Для достижения поставленных целей необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Изучить связь параметров анодирования и характеристик получаемых нанотрубок (НТ) TiO_2 , в условиях поддержания постоянной температуры раствора анодирования с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Провести сравнительные испытания ФА полученных материалов, определить геометрические характеристики и химический состав НТ TiO_2 , обеспечивающие их максимальную ФА.
2. Разработать методы получения композитных медьсодержащих фотокатализаторов состава НТ Cu/TiO_2 и НТ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ с применением подходов ионного наслаивания и осаждения из газовой фазы (PVD) прекурсора меди II с последующим восстановлением.
3. Исследовать активность созданных композитных материалов в гетерогенных фотокаталитических системах жидкофазной деструкции фенола.
4. Разработать метод получения нанотрубчатого массива диоксида титана на эластичной полимерной подложке, а также методику оценки оптических свойств пленок на основе НТ TiO_2 .

Научная новизна работы:

1. Впервые получены данные по влиянию параметров анодирования на характеристики НТ TiO_2 в условиях жесткого поддержания постоянной температуры в реакционной зоне, которые позволили сформулировать конкретные условия синтеза НТ, предназначенных для различных областей использования.
2. Установлено влияние метода и условий синтеза на структуру и свойства получаемых композитных материалов состава $\text{Cu}/\text{НТ TiO}_2$ и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{НТ TiO}_2$.
3. Исследованы фотокаталитические свойства новых композитных материалов состава $\text{Cu}/\text{НТ TiO}_2$ и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{НТ TiO}_2$ в реакции деструкции фенола в водной среде.
4. Впервые исследована деструкция фенола в системах $\text{Cu}/\text{НТ TiO}_2$ -фенол- H_2O_2 -вода и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{НТ TiO}_2$ -фенол- H_2O_2 -вода. Установлено, что добавление пероксида водорода в ФК систему в разы увеличивает скорость реакции деструкции фенола. Процесс окисления фенола в системах $\text{Cu}/\text{НТ TiO}_2$ -фенол- H_2O_2 -вода и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{НТ TiO}_2$ -фенол- H_2O_2 -вода описывается кинетическим уравнением первого порядка.

Практическая значимость работы:

1. Получен массив экспериментальных данных по влиянию условий анодирования на характеристики получаемых нанотрубок TiO_2 , на основе которых можно прогнозировать геометрические характеристики и свойства материала. Установлены пороговые значения характеристик нанотрубок, обеспечивающие достижения максимальной ФА катализатора на основе нанотрубчатого покрытия TiO_2 .
2. Разработан метод получения композиционных фотокатализаторов состава $\text{Cu}/\text{НТ TiO}_2$ и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{НТ TiO}_2$, проявляющих высокую активность в реакции окисления фенола в водной среде под воздействием света.
3. Разработана эффективная гетерогенная фотокаталитическая система деструкции фенола в водной среде с использованием композитного катализатора и добавки пероксида водорода, позволяющая достигнуть полной деструкции фенола за 1 час.
4. Создана методика получения эластичного композита из нанотрубок диоксида титана и полимерной подложки. Разработан метод оценки оптических свойств

пленок из нанотрубок TiO_2 и композитов на их основе путем переноса покрытий с металлической основы на прозрачную полимерную подложку и измерение их оптических свойств при помощи спектрофотометра без приставки диффузного отражения. Созданный подход позволяет экспрессно оценить оптические свойства без использования дорогостоящего оборудования и сложных математических моделей.

Апробация работы: По материалам работы были представлены доклады на: Всероссийской молодёжной конференции с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов» (ХТФН, Москва 2015), 11,12 и 13 Международном конгрессе молодых учёных по химии и химической технологии (МКХТ – 2015, 2016, 2017 Москва, 2015), VI Всероссийской конференции по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи (НАНО 16, ИМЕТ РАН, Москва, 2016), XIV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием) (ФХиТНМ, ИМЕТ РАН, Москва, 2017), Всероссийской молодёжной конференции с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов» (ХТФН, Москва 2017).

Публикации:

Материалы диссертационной работы опубликованы в 11 работах, в том числе в 4 изданиях, входящих в перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, из которых 3 входят в международные реферативные базы Scopus, Web of Science.

Структура работы

Диссертационная работа изложена на 181 страницах машинописного текста, иллюстрирована 55 рисунками и 10 таблицами. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка используемой литературы.

Основное содержание работы

Введение

Во введении обоснована актуальность работы и ее практическая значимость.

Глава 1. Литературный обзор

В литературном обзоре рассмотрены вопросы синтеза нанотрубчатых покрытий диоксида титана и перспективы их применения, а также основные свойства диоксида титана, обуславливающие его выбор в качестве объекта исследования. В результате литературного обзора было выявлено, что в вопросе синтеза НТ TiO_2 методом анодирования существует ряд противоречий и неточностей, основной причиной которых, по мнению автора, является не соблюдение в ряде работ постоянства температуры электролита в реакционной зоне в ходе анодирования. В литературном обзоре приведены методы получения композиционных фотокатализаторов с гетероструктурным переходом. Проанализированы и обобщены методы очистки вод от промышленных стоков фенола. Описаны последние достижения получения анодных НТ TiO_2 на подложках и отдельно от них, показаны теоретические и практические перспективы применения данных материалов. Первая глава завершается изложением актуальности выполняемой работы, включающей синтез новых функциональных наноструктурированных материалов на основе нанотрубчатого массива диоксида титана, процесс фотокаталитической очистки промышленных вод от стоков фенола, и постановку задач исследования.

Глава 2. Экспериментальная часть

Во второй главе представлены используемые реактивы и материалы. Приведены методики синтеза и исследования образцов, в том числе описание экспериментальной установки анодирования, дополненной системой циркуляции и поддержания температуры электролита в реакционной зоне, описание выбора и реализация параметров анодирования, методики синтеза композиционных фотокатализаторов состава $\text{Cu}/\text{НТ TiO}_2$ и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{НТ TiO}_2$, методика получения материалов конфигурации НТ $\text{TiO}_2/\text{П}$ (где П – полимерная подложка), а также методика исследования фотокаталитической активности в реакции

фотодеструкции органических веществ (метиленовый голубой, фенол) в водной среде. Для изучения морфологии, структуры, химического и элементного состава полученных образцов были выбраны следующие методы исследования: сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), рентгеновский фазовый анализ (РФА), рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Изучение оптических и фотокаталитических свойств проводилось с помощью спектрофотометрии (СФ), измерение концентрации фенола - методом газовой хроматографии (ГХ), определение степени вымывания меди из композитного катализатора в раствор проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС).

Исследования методом СЭМ, РФЛА, ГХ, ААС выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева.

Глава 3. Результаты и их обсуждение.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований. В разделе 1 главы 3 приведены данные по влиянию параметров анодирования титана на морфологию и геометрические характеристики получаемых нанотрубок TiO_2 , а также на фотокаталитическую активность (ФА). Показано, что существенное влияние на морфологию НТ имеет состав электролита (рисунок 1), а температура и напряжение анодирования оказывают слабое влияние на форму НТ. Установлено, что с увеличением температуры, напряжения анодирования и концентрации воды в растворе происходит рост диаметра НТ. В свою очередь, изменение длины НТ в большей степени обусловлено повышением температуры и концентрации фторида аммония в растворе анодирования. На морфологию НТ существенное влияние оказывает содержание воды в электролите. Повышение температуры анодирования влечет за собой снижение толщины стенки так же, как и расстояния между трубками.

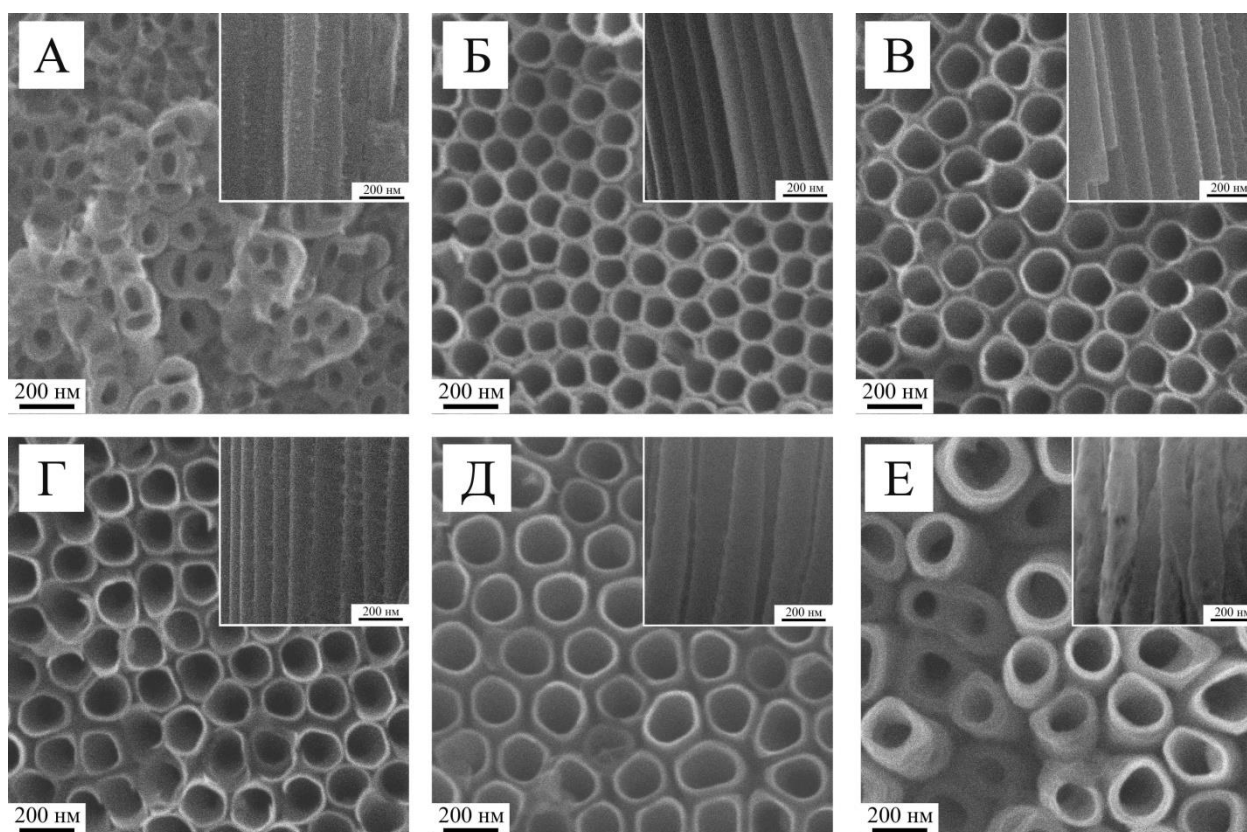


Рисунок 1 – Микрофотографии поверхности и скола образцов, полученных анодированием титана при 60В в этиленгликоле, содержащем 0.5 масс.% NH_4F и различное количество воды, (масс. %): (а) – без добавления воды, (б) – 0.5, (в) – 7, (г) – 10, (д) – 12.5, (е) – 15

ФА материала зависит от ряда факторов, в том числе от химического состава, геометрии и морфологии катализатора. Установлено, что в случае нанотрубчатых покрытий TiO_2 , существенную роль играет морфология и геометрические характеристики нанотрубок, а также присутствие примесей. В работе продемонстрировано, что вариация параметров анодирования влечет за собой изменение нескольких геометрических показателей. В связи с этим, оценка влияния одной характеристики нанотрубок (будь то длина или диаметр, или содержание фтора в НТ) невозможна, так как при изменении одного параметра анодирования изменяется целый ряд характеристик. В таблице 1 представлены значения константы скорости реакции (окисление МГ описывается кинетическим уравнением первого порядка) для образцов с различными геометрическими

характеристиками и содержания фтора в НТ TiO_2 , полученных при варьировании условий анодирования.

Таблица 1 – Значение констант скорости реакции окисления МГ в зависимости от характеристик НТ TiO_2 , полученных при различных условиях

	Диаметр, нм	Толщина стенки, нм	Расстояние между НТ TiO_2 , нм	Длина, мкм	Сод. F в НТ TiO_2 , ат. %	к, мин ⁻¹
Изменение концентрации воды в растворе анодирования						
С (H_2O), масс. %						
0	49	31.1	3.2	6.8	1.00	0.015
0.5	96	7.5	2.9	36.3	1.03	0.058
1	103	7.7	5.0	30.7	1.17	0.059
2	110	8.4	5.1	27.0	1.30	0.058
4	115	10.6	5.0	21.5	1.65	0.060
7	137	8.9	13.5	11.7	1.74	0.059
10	146	7.6	16.7	6.7	1.90	0.060
12.5	154	13.6	30.2	5.3	2.2	0.049
15	182	27.3	35.7	5.0	2.65	0.027
Изменение концентрации фторида аммония в растворе анодирования						
С (NH_4F), масс. %						
0.05	44	-	-	1.0	2.12	0.013
0.1	106	41.7	0.9	12.6	2.08	0.024
0.25	113	10.0	3.7	13.1	2.00	0.045
0.5	112	10.6	4.1	21.5	1.65	0.060
0.75	116	12.4	3.5	22.6	1.33	0.060
1	109	11.6	3.5	27.5	1.27	0.061
1.25	111	10.4	4.0	22.4	1.2	0.060

Продолжение таблицы 1

1.5	114	10.8	3.5	19.8	1.13	0.061
1.75	115	9.1	4.6	16.5	1.02	0.058
2	110	11.4	3.6	15.1	0.95	0.059
Изменение напряжение анодирования						
U, В						
40	95	10.1	13.1	5.1	1.56	0.062
60	129	8.1	13.3	5.2	1.51	0.062
80	156	15.0	19.9	5.8	1.54	0.061
100	188	23.1	24.8	6.0	1.56	0.031
120	219	34.8	24.7	5.7	1.53	0.012
Изменение температуры анодирования						
T, °С						
15	128	14.5	26.4	2.5	1.68	0.048
25	133	13.4	20.0	5.1	1.54	0.061
35	133	10.4	16.1	6.9	1.58	0.058
45	151	12.1	8.6	8.8	1.54	0.059
55	187	10.6	12.4	14.9	1.63	0.058

Из полученных данных следует (таблица 1), что наибольшую ФА имеют пленки из НТ TiO_2 , обладающие следующими характеристиками: диаметр – не менее 95 нм, длина не менее 5 мкм, толщина стенки не более 15 нм, расстояние между нанотрубками не более 20 нм, содержание фтора в НТ TiO_2 не более 1.9 ат.%. Стоит отметить, что наименьшей ФА, существенно отличающейся от остальных, обладают НТ TiO_2 с толщиной стенки превышающей 20 нм. Данный факт обусловлен тем, что при росте толщины стенки увеличивается степень рекомбинации зарядов и инертный объем материала, который не генерирует свободных носителей заряда, по причине ограниченности предела проникновения света в глубь материала. Тем самым миграция активных носителей заряда и их генерация в объеме уменьшается, снижая ФА активность.

В разделе 2 главы 3 приведены результаты исследования свойств композитных фотокатализаторов состава Cu/НТ TiO₂ и Cu₂O/НТ TiO₂, которые получены методом ионного наслаивания (ИН) и осаждением (нанесением) прекурсора из паровой фазы (PVD) с последующим восстановлением нанесенных соединений меди до оксида меди I или металлической меди. В настоящей работе использовались ацетат (ИН) и ацетилацетонат (PVD) меди в качестве прекурсоров, а боргидрид натрия, этиленгликоль и глюкоза в качестве восстановителей.

Показано, влияние количества циклов нанесения на морфологию композитов, полученных методом ИН, в частности, с увеличением количества нанесенных слоев на поверхности образца пленки из НТ TiO₂ наблюдается образование крупных агломератов неправильной формы со средним размером около 300±59 нм и 500±102 нм, для частиц меди и оксида меди, соответственно. В отличие от метода ионного наслаивания при использовании метода PVD с последующим восстановлением меди не наблюдается образование крупных частиц на поверхности нанотрубок TiO₂. Методом ПЭМ был установлен факт нанесения медьсодержащих частиц на поверхность стенки нанотрубок, путем образования новой фазы – кластеров частиц меди со средним размером 3.1 нм или оксида меди I, средний размер которых составил 2.3 нм.

В реакции деструкции фенола в водной среде выполнено исследование ФА полученных образцов. На рисунке 2 представлены зависимости степени фотокаталитического окисления фенола от количества слоев нанесения медьсодержащих частиц (метод ИН) и от температуры осаждения ацетилацетоната меди (метод PVD) с последующим восстановлением меди в катализаторе.

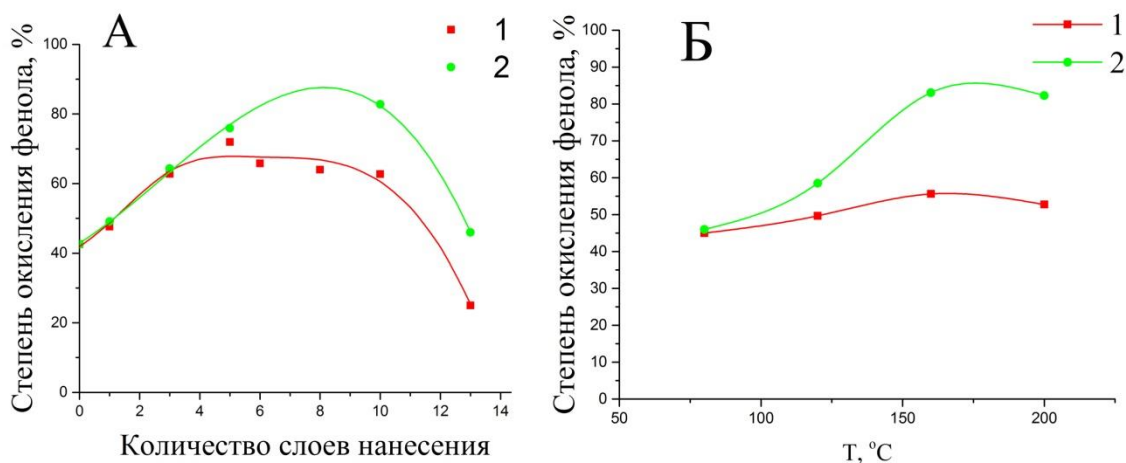


Рисунок 2 – Зависимость степени окисления фенола от количества слоев нанесения (А - метод ИН) и температуры осаждения ацетилацетоната меди (Б - метод PVD). 1 - Cu/НТ TiO₂, 2 - Cu₂O/НТ TiO₂

При синтезе композитного катализатора методом ионного наслаивания установлено, что зависимость степени окисления фенола от количества слоев нанесения меди имеет экстремальный характер. В случае нанесения частиц меди, максимальная степень окисления фенола составила 72 %, (получена на поверхности образца с 2.43 ат.% меди - 5 слоев меди), в случае нанесения оксида меди – 82 % (с 10.52 ат.% меди). При нанесении более 5 слоев меди и 10 слоев оксида меди наблюдается снижение активности образцов, что связано с образованием агломератов на поверхности НТ.

Медь является катализатором в процессах Фентона, на медьсодержащих частицах происходит разложение пероксида водорода. Было проведено исследование фотокаталитической деструкции фенола на образцах Cu/ НТ TiO₂(PVD) и Cu₂O/ НТ TiO₂(PVD) с добавкой 10 мМ пероксида водорода и рассчитаны показатели процесса. Полученные результаты представлены в таблице 2. Из данных таблицы 2 видно, что по мере роста температуры синтеза для образцов Cu/ НТ TiO₂(PVD), Cu₂O/НТ TiO₂(PVD) происходит увеличение константы скорости реакции. Для образца НТ TiO₂ (без нанесения медьсодержащих частиц) константа скорости реакции составила 0.035 мин⁻¹, что в 2 раза меньше, чем минимальное значение для образцов с медьсодержащими частицами. На

медьсодержащих образцах НТ TiO₂ окисление фенола резко возрастает при добавлении в раствор 10 мМ пероксида водорода: степень окисления более 90% получена после 30 минут фотокатализа, а полная деструкция фенола достигнута за 1 час* .

Таблица 2 – Показатели процесса фотокаталитического окисления фенола с добакой 10 мМ H₂O₂ на Cu/ НТ TiO₂ (PVD), Cu₂O / НТ TiO₂ (PVD)

Образец	Константа скорости реакции, к мин ⁻¹	Степень окисления, после 60минут ФК, α ₆₀ %	Степень окисления, после 30минут ФК, α ₃₀ %
10 мМ H ₂ O ₂	0.003	15	8
НТ TiO ₂	0.035	88	64
Cu/НТ TiO ₂ – 80	0.076	98	89
Cu/НТ TiO ₂ – 120	0.079	98	90
Cu/НТ TiO ₂ – 160	0.094	97	94
Cu/НТ TiO ₂ – 200	0.096	98	94
Cu ₂ O/НТ TiO ₂ – 80	0.090	99	94
Cu ₂ O/НТ TiO ₂ – 120	0.091	99	93
Cu ₂ O/НТ TiO ₂ – 160	0.096	99.9*	94
Cu ₂ O/НТ TiO ₂ – 200	0.096	99.9*	94
Cu ₂ O/НТ TiO ₂ – 160 + 1 М H ₂ O ₂ (в темноте)	0.002	10	5

Примечание: для образцов Cu/НТ TiO₂– X, Cu₂O / НТ TiO₂– X (X – температура осаждения ацетиацетоната меди при синтезе)

В разделе 3 главы 3 приведена разработка методики иммобилизации нанотрубчатого массива TiO₂ на полимерную подложку, а также методики

*по результатам анализа содержание фенола в пробе было ниже предела чувствительности прибора, в связи с этим степень деструкции составила 99.9%.

отделения НТ TiO_2 от подложки с целью получения порошка. В результате исследования оптических свойств было выявлено, что спектры поглощения, полученные методом спектрофотометрии НТ TiO_2 на прозрачных на полимерных подложках, и спектры поглощения, полученные методом спектроскопии диффузного отражения НТ TiO_2 на непрозрачной металлической подложке, проявляют максимум поглощения в области 380-420 нм и имеют схожий характер.

Выводы

1. Установлена связь между параметрами анодного получения НТ TiO_2 и их характеристиками, в условиях контроля температуры раствора с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Впервые определено влияние в широких диапазонах концентрации воды (0-15%) и фтористого аммония (0.1-2.0%) в этиленгликоле при различных температурах (15-50 $^\circ\text{C}$) и напряжениях анодирования (40-120 В) на морфологию, состав и степень упорядоченности НТ TiO_2 в получаемых пленках. Показано, что диаметр формируемых НТ и их степень упорядоченности в большей степени зависят от напряжения анодирования и концентрации воды в электролите, чем от температуры, и не зависят от концентрации NH_4F . На величину длины нанотрубок TiO_2 существенное влияние оказывают состав раствора и температура анодирования, на толщину стенки – содержание воды и напряжение анодирования, на расстояние между НТ – все исследуемые параметры, кроме содержания NH_4F .
2. Разработаны технологические режимы получения НТ TiO_2 с контролируемыми геометрическими характеристиками и долей НТ в гексагональном окружении до 75%. Внутренний диаметр НТ контролируется в пределах от 44 до 220 нм, длина от 1 до 36 мкм, толщина стенки от 7.5 нм до 42 нм, расстояние между НТ до 36 нм.
3. Установлены пороговые значения характеристик НТ TiO_2 , обеспечивающие достижение максимальной фотокаталитической активности в реакции окисления метиленового голубого: диаметр НТ не менее 95 нм, длина не менее 5 мкм, толщина стенки не более 15 нм, расстояние между нанотрубками не более 20 нм, содержание фтора не более 1.9 ат. %.

4. Разработан метод получения композитных фотокатализаторов состава Cu/НТ TiO₂ и Cu₂O/НТ TiO₂, проявляющих высокую активность в реакции деструкции фенола в водной среде под воздействием света. Исследованы свойства и состав композитных катализаторов. Показано, что с увеличением количества нанесенных слоев медьсодержащих частиц методом ионного наслаивания до 10 на поверхности образца наблюдается образование крупных агломератов неправильной формы со средним размером около 300±59 нм и 500±102 нм, для частиц меди и оксида меди соответственно. При синтезе методом PVD с дальнейшим восстановлением меди не наблюдается образование крупных частиц на поверхности НТ TiO₂, в то же время по данным ПЭМ происходит нанесение частиц размером до 3.1 нм на внутренние стенки НТ.

5. Установлено, что нанесение частиц меди и оксида меди I увеличивает фотокаталитическую активность НТ TiO₂ в процессе деструкции фенола. Наибольшей фотокаталитической активностью в реакции деструкции фенола обладает образец Cu₂O/ НТ TiO₂ с 10 циклами нанесения по методу ионного наслаивания и образец Cu₂O/ НТ TiO₂, полученный по методу PVD при температуре испарения Cu(асас)₂ равной 160°C: степень окисления фенола за 1 час составила 82 % и 85 %, соответственно.

6. Исследован процесс фотокаталитической деструкции фенола на образцах Cu/ НТ TiO₂(PVD) и Cu₂O/ НТ TiO₂(PVD) с добавкой 10 мМ пероксида водорода и рассчитаны кинетические показатели процесса. Установлено, что процесс фотокаталитической деструкции фенола с добавкой 10 мМ H₂O₂ описывается псевдопервым порядком, наибольшей активностью обладает образец Cu₂O/ НТ TiO₂ по методу PVD при температуре 200°C (k = 0.096 мин⁻¹, степень окисления фенола за 30 мин 94 %, за 1 час – 99.9 %).

7. Разработана методика отделения покрытия TiO₂ от металлической подложки и иммобилизации НТ TiO₂ на полимерную подложку. Создана методика оценки оптических свойств НТ диоксида титана при помощи спектрофотометра без приставки диффузного отражения, которая позволяет экспрессно оценить

оптические свойства без использования дорогостоящего оборудования и сложных математических моделей.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Mikhailichenko A., Denisenko A., Morozov A., Yablonovsky E., Abin R., Vasiliev A. Synthesis of Cu₂O/TiO₂ Composite Photocatalysts for Wastewater Treatment // Ecology and Industry of Russia. 2020. V.24. №3. P. 34-38. (Scopus)

2. Mikhailichenko A., Morozov A., Denisenko A., Designing and preparing a thin-film photocatalyst from titanium dioxide nanotubes codoped with nitrogen and fluorine // Theoretical foundations of chemical engineering. 2019 . V.53. №4. p.632-637. (Scopus)

3. A. N. Morozov, A. V. Denisenko, A. I. Mihaylichenko, M. Yu. Chayka , Influence of Electrolyte Composition on Morphology of Titanium Dioxide Films Obtained by Titanium Anodization in a Circulated Mixing Cell // Nanotechnologies in Russia. 2019. V.14. №9. p.444-450. (Scopus)

Публикации в рецензируемых изданиях:

4. Денисенко А.В., Морозов А.Н., Михайличенко А.И., Яблоновский Е.В., Абин Р.К. Фотокаталитическое окисление фенола в водной среде на медьсодержащих нанотрубчатых покрытиях диоксида титана // Вода: Химия и Экология. 2019. № 7-9. Стр. 96-101.

Тезисы докладов на международных и российских конференциях:

5. Денисенко А.В., Морозов А.Н. Михайличенко А.И. Получение покрытий из нанотрубок TiO₂ методом анодирования титана в электролитах на основе этиленгликоля с различным содержанием воды // Успехи в химии и химической технологии: Сборник научных трудов. Москва. 2015. Т. XXIX. № 3. Стр.71-73

6. Денисенко А.В., Морозов А.Н. Михайличенко А.И. Влияние напряжения анодирования на структурные характеристики получаемых нанотрубок TiO₂ // Сборник трудов Всероссийской молодежной конференции с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов». Москва, 2015. Стр.73 - 74

7. Денисенко А.В., Пекарева Н.В. Морозов А.Н. Михайличенко А.И. Влияние концентрации фторид-ионов на морфологию пленок TiO₂, получаемых

анодированием титана в водноэтиленгликолевых растворах // Успехи в химии и химической технологии: Сборник научных трудов. Москва. 2016.Т. XXX. № 3. Стр.92-94

8. Денисенко А.В., Морозов А.Н. Михайличенко А.И. Пленочный фотокатализатор на основе нанотрубок TiO_2 для процессов очистки воздушной среды // Сборник материалов VI Всероссийской конференции по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи. Москва. 2016. Стр.206-207

9. Денисенко А.В., Морозов А.Н. Михайличенко А.И. Пленочный фотокатализатор с пространственно упорядоченной наноструктурой для глубокого окисления фенола в водной среде// Сборник материалов международной конференции со школой и мастер-классами для молодых ученых. под ред. Е. В. Юртова. «Химическая технология функциональных наноматериалов». Москва. 2017.Стр. 89-91

10. Денисенко А.В., Морозов А.Н., Михайличенко А.И. Получение наноструктурированного диоксида титана методом анодирования титана во фторидсодержащих растворах электролита на основе этиленгликоля, формамида и глицерина. // Успехи в химии и химической технологии: Сборник научных трудов. Москва. 2017. Т. XXXI. № 6. Стр.96-98

11. Денисенко А.В. Влияние концентрации фторида аммония в растворе электролита анодирования титана на фотокаталитическую активность наноструктурированного диоксида титана // Сборник материалов XIV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов» (с международным участием). Москва. 2017.Стр. 450-452.