

Итоговый отчет по конкурсу молодежных поисковых проектов на тему:
**«Поиск активных фотокатализаторов для процесса гидролиза и гидротермолиза
NH₃BH₃ на основе наноструктурированного TiO₂»**

Кайль Николай Леонидович,

Филиппов Тихон Николаевич

Введение

На сегодняшний день все острее встает вопрос поиска альтернативных источников энергии и топлива в связи с постоянно растущим потреблением энергии и требованиями экологической безопасности в мире. Одним из возможных решений данной проблемы может выступать водородная энергетика [1]. При этом, при проведении процесса окисления водорода в топливных элементах образуется только вода, что позволяет решить многие экологические задачи зеленой химии.

Однако для широкомасштабного использования топливных элементов требуется создание компактной системы хранения и генерации H₂, поскольку используемые на сегодняшний день способы его хранения не удовлетворяют как массогабаритным, так и эксплуатационным требованиям. Решением данной проблемы может выступать амминборан (NH₃BH₃). Он является наиболее перспективным, поскольку содержит 19,6 мас. % H₂, стабилен при стандартных условиях, как на воздухе, так и в водном растворе, и способен генерировать H₂ при сравнительно низкой температуре внешнего нагрева. Выделение H₂ из NH₃BH₃ можно осуществлять различными способами: при проведении его термолиза, каталитического гидролиза и гидротермолиза.

Совсем недавно в литературе [2 - 4] было показано, что использование фотокатализа может существенно повлиять на развитие водородгенерирующих систем на основе NH₃BH₃. В данных работах была продемонстрирована перспективность фотокаталитического выделения H₂ в видимой и УФ области спектра в процессе гидролиза NH₃BH₃. В качестве фотокатализаторов были использованы оксиды молибдена, вольфрама, титана, а также сульфид кадмия, Ag/SBA-15, Cu/TiO₂, и другие соединения, обладающие плазмонным резонансом [2, 4 - 9].

В данной работе впервые проведено сопоставительное исследование выделения водорода из системы NH₃BH₃ – H₂O – катализатор при варьировании свойств TiO₂ и при добавлении катализаторов на основе нанесенного на TiO₂ серебра и золота. Отметим, что на сегодняшний день в литературе отсутствует систематический подход в проведении экспериментов, как с позиций приготовления растворов амминборана, так и используемых источников освещения. Данные о применении фотокатализаторов для процесса гидротермолиза отсутствуют.

Цель работы

Установление основных закономерностей процессов гидролиза и гидротермолиза NH_3BH_3 под воздействием света различной длины волны при варьировании свойств фотокатализаторов на основе наноструктурированного диоксида титана. Проведенное исследование позволит оптимизировать состав фотокатализатора и способ получения H_2 из композиций « $\text{NH}_3\text{BH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ » под действием света. На данный момент в литературе аналогичных исследований не представлено.

Основные задачи

1. Синтез ряда фотокатализаторов на основе наноструктурированного диоксида титана (нанотрубки и наностержни) и их исследование различными физическими методами (УФ-Вид спектроскопия, РФЛА, БЭТ, ПЭМВР, РФА и др.)

2. Изучение активности полученных фотокатализаторов в кинетике выделения H_2 в ходе процессов гидролиза и гидротермолиза NH_3BH_3 при облучении светом с различной длиной волны.

Методы и подходы, использованные на данном этапе выполнения проекта

Нанотрубки и наностержни на основе TiO_2 готовили посредством гидротермального синтеза из водного раствора TiOSO_4 , а так же перекристаллизацией TiO_2 в гидротермальных условиях.

Катализаторы, модифицированные Au готовили фотовосстановлением этанольного раствора золотохлористоводородной кислоты.

Катализаторы, модифицированные Ag, готовили методом пропитки по влагоемкости носителя раствором коллоидного Ag, стабилизированного поливинилпирролидоном.

Кинетика выделения водорода определялась волюмометрическим методом.

Катализаторы были охарактеризованы физическими методами: УФ-Вид спектроскопия, ПЭМВР, РФА, БЭТ и др.

Результаты и обсуждение

По данным ПЭМВР в результате гидротермальной обработки титансодержащих прекурсоров во всех случаях была образована новая фаза, представленная в виде наностержней и нанотрубок. (Табл. 1П в приложении). Из снимков ПЭМВР видно, что наиболее длинные структуры образовались в образце $\text{K}_2\text{TiO}_2\text{T120}$ (порядка 100 – 200 нм), однако в этом же образце осталась неперекристаллизованная фаза (шифр $\text{K}_2\text{TiO}_2\text{T120}$ означает: K – основание для создания щелочной среды (KOH), TiO_2 – титансодержащий прекурсор, T120 – температура автоклавирования $T=120^\circ\text{C}$).

При исследовании образцов методом РФА была обнаружено, что новая фаза представляет собой полититанаты состава $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ и $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ с долей TiO_2 , анатазной

модификации. Наибольшее количество анатаза содержится в образце K_TiO₂_T120, однако, как видно из сопоставления данных РФА и ПЭМВР, высокое содержание анатаза в этом случае объясняется неполной перекристаллизацией исходного TiO₂.

Также для исследуемых катализаторов были сняты УФ-Вид спектры диффузного отражение (СДО), наблюдается смещение поглощения для наноразмерных образцов в коротковолновую область по сравнению с исходным TiO₂, что обусловлено изменением ширины запрещенной зоны (E_g). Для чистого TiO₂ анатазной модификации $E_g = 3,2$ эВ, для наноразмерных образцов E_g увеличивается до 3,44 эВ. Модификация поверхности TiO₂ наноразмерным Ag приводит к появлению полосы поглощения в области 400 – 500 нм, что соответствует плазмонному резонансу на металлических частицах серебра.

Наличие неперекристаллизованных частиц и наностержней приводит к существенному увеличению фотокаталитической активности образца K_TiO₂_T120. Что, по нашему мнению, связано с образованием омического контакта между частицами, имеющими различные положения энергетических уровней, и как следствие приводит к разделению носителей заряда. Увеличение времени жизни экситонных пар приводит к увеличению активности образца.

Волюмометрическое измерение кинетики выделения H₂ показало, что *гидролиз исходного NH₃BH₃ в отсутствие фотокатализатора при температуре 40°C не протекает, как в отсутствии освещения, так и при освещении видимым или УФ светом.* Установлено, что на гидролиз NH₃BH₃ при добавлении диоксида титана оказывают влияние такие факторы как:

1. Природа предшественника (диоксид титана, сульфат титанила).
2. Температура перекристаллизации TiO₂.
3. Процесс мало зависит от типа используемого основания для перекристаллизации (рассмотрено на примере КОН и NaOH).
4. Время перекристаллизации TiO₂ и концентрация кислоты, используемой для отмывания от щелочи, оказывают незначительное влияние на гидролиз АБ.
5. Наличие фазы наноразмерных титанатов в смеси с анатазом.

Для наглядности основные результаты, полученные в данной работе, представлены в таблице:

Таблица 1. Основные показатели при фотокаталитическом разложении амминборана (*):

| Состав катализатора | Тип используемой щелочи | Т перекристаллизации, °С | ОКР, $\langle D_{200} \rangle / \langle D_{020} \rangle$, nm | $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г | Выход Н ₂ , мкмоль | Скорость образования Н ₂ , ммоль Н ₂ /час | |
|---|-------------------------|--------------------------|---|--------------------------------------|-------------------------------|---|--------------------------|
| | | | | | | на 1 г ката | на м ² пов-ти |
| TiO ₂ -H | - | - | - | 347 | 135.6 | 6.8 | 0.019 |
| TiO ₂ -H | NaOH | 120 | - | - | 216.8 | 10.8 | - |
| TiO ₂ -H | KOH | 120 | 2.6 | 232 | 199.0 | 10.0 | 0.043 |
| TiO ₂ -H | KOH | 140 | 4.1/17 | 191.5 | 62.6 | 3.1 | 0.016 |
| TiO ₂ -H | KOH | 160 | 3.7/20 | 309 | 27.6 | 1.4 | 0.005 |
| TiO ₂ -D | KOH | 120 | - | - | 168.4 | 8.4 | - |
| TiO ₂ -D | KOH | 160 | - | - | 70.0 | 3.5 | - |
| TiO ₂ -D | NaOH | 160 | - | 239 | 22.0 | 1.1 | 0.005 |
| TiOSO ₄ | KOH | 120 | 5.6/10 | 77 | 27.5 | 1.4 | 0.018 |
| TiOSO ₄ | KOH | 160 | 4.6/22 | 279 | 50.0 | 2.5 | 0.009 |
| TiOSO ₄ | NaOH | 120 | - | 310 | 37.4 | 1.9 | 0.006 |
| TiOSO ₄ | NaOH | 160 | - | 273 | 18.6 | 0.9 | 0.003 |
| 30% KOH/TiOSO ₄ -120/70% TiO ₂ -H) | | | | | 142.0 | 7.1 | - |
| 10% KOH/TiOSO ₄ -120/90% TiO ₂ -H) | | | | | 160.0 | 8.0 | - |
| 1% KOH/TiOSO ₄ -120/99% TiO ₂ -H) | | | | | 135.6 | 6.8 | - |
| 30% NaOH/TiOSO ₄ -120/70% TiO ₂ -H) | | | | | 152.0 | 7.6 | - |

* Температура процесса – 40°С. Интенсивность освещения – 9.2 мВт/см², $\lambda = 365$ нм, время эксперимента – 2 часа, TiO₂ – H = TiO₂ – марки Hombifine и TiO₂ – D = TiO₂ – марки Degussa.

Как видно из данных, представленных выше, наибольшую активность проявляют образцы, полученные перекристаллизацией TiO₂ – марки Hombifine при 120°С, что связано с частичным образованием полтитанатов в форме наностержней и нанотрубок. Несмотря на это при получении нанотрубок и наностержней из сульфата титанила, наблюдаются низкие величины выхода Н₂ и скорости его генерации (18-50 мкмоль Н₂ за 2 часа). Поэтому было сделано предположение о синергетическом эффекте наличия нанотрубок и наностержней и неперекристаллизованного TiO₂. Для подтверждения данного предположения были приготовлены спеканием при 500°С смесевые составы с содержанием наноструктур 1-30% и исследованы в фотокаталитическом гидролизе АБ. Для образца с содержанием

полититанатов 10% наблюдается самый высокий результат, однако даже он не достигает показателей, полученных для K-TiO₂-T120

Для повышения активности фотокатализаторов (скорости выделения H₂ и его выхода) и перехода в видимую область спектра, образцы TiO₂ модифицировали CdS, Au, Ag.

Было установлено, что известный фотокатализатор – CdS/TiO₂ [3] не проявил активности в экспериментах по выделению водорода, как в видимой, так и в УФ области, несмотря на то, что в случае композиций NH₃BH₃ с немодифицированным TiO₂ под УФ выделяется H₂. В то же время, модифицированный золотом TiO₂ проявляет фотокаталитическую активность (Рис. 1) и "темнового" выделения H₂ из NH₃BH₃ не происходит.

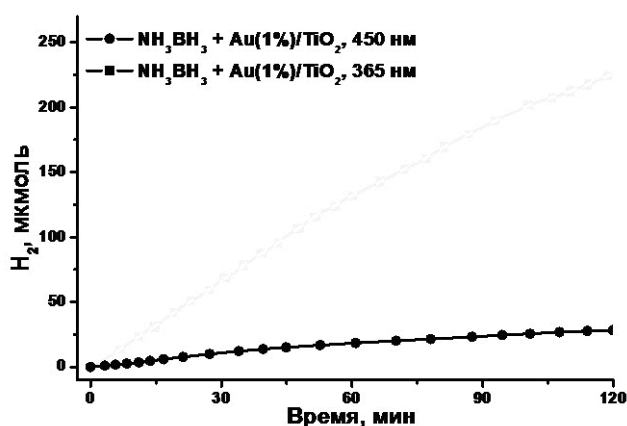


Рис. 1. Выделение H₂ при гидролизе NH₃BH₃ с Au/TiO₂. Интенсивность освещения - 9.2 мВт/см² для λ = 365 нм; 28 мВт/см² для 450 нм, 40°C.

В отличие от CdS и Au на диоксиде титана, в случае нанесенного Ag наблюдается активность как в видимой, так и в УФ области. Для данного катализатора проведено исследование влияния содержания частиц серебра и природы титансодержащего прекурсора.

Для наглядности полученные результаты представлены в таблице

| Состав катализатора | Выход H ₂ , мкмоль | Скорость образования H ₂ , ммоль H ₂ /час на 1 г кат-ра |
|---|-------------------------------|---|
| Ag (0.02%)/TiO ₂ -H | 246.0 | 12.3 |
| Ag (0.04%)/TiO ₂ -H | 345.0 | 17.3 |
| Ag (0.06%)/TiO ₂ -H | 360.0 | 18.0 |
| Ag (0.1%)/TiO ₂ -H | 303.2 | 15.2 |
| Ag (1%)/TiO ₂ -H | 654.0 | 32.7 |
| Ag (0.06%)/TiO ₂ -H ^{***} | 245.0 | 12.3 |
| Ag (0.04%)/KOH/TiO ₂ -H-120 | 222.2 | 11.1 |

| | | |
|--|-------|-----|
| Ag (0.04%)/KOH/TiOSO ₄ -160 | 171.8 | 8.6 |
| Ag (0.04%)/SiO ₂ | 155.9 | 8.0 |

* Время проведения эксперимента – 2 часа, $\lambda = 365$ нм, 9.2 мВт/см², TiO₂ – H = TiO₂ – марки Hombifine).

** Эксперимент при $\lambda = 450$ нм, 28 мВт/см².

Наибольшую активность в гидролизе амминборана проявляет фотокатализатор Ag(1%)/TiO₂ (Рис. 2), тем не менее, в этом случае процесс происходит с заметной скоростью и в отсутствие освещения. В то же время для образцов с содержанием Ag 0.02-0.06% «темнового» выделения водорода не наблюдалось и фотокаталитический гидролиз протекал контролируемо лишь при освещении. При этом зафиксировано значительное увеличение скорости выделения водорода для всех серебрясодержащих катализаторов по сравнению с исходным TiO₂ и нанотрубками.

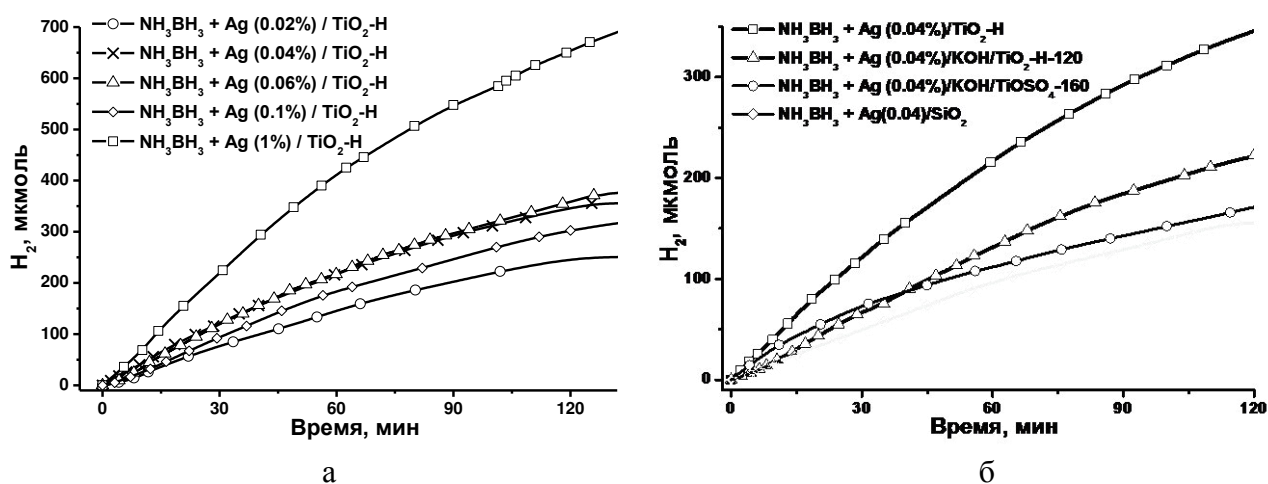


Рис. 2. Выделение H₂ в композициях NH₃BH₃ с Ag/TiO₂. а) Влияние содержания Ag на поверхности диоксида титана, б) Влияние свойств и природы неорганического носителя. Электрическая мощность светодиода – 100 Вт, $\lambda = 365$ нм, 40°C.

Для повышения гравиметрических показателей и емкости водорода в системе был исследован процесс гидротермолиза амминборана. Установлено, что при 80°C при добавлении в систему амминборан-вода диоксида титана происходит только гидролиз амминборана. В то время как при 90°C (Рис. 3) в смеси АБ-Н₂О-TiO₂ процесс идет контролируемо и с большой скоростью, а при облучении светом с длиной волны 365 нм происходит без индукционного периода и выход водорода увеличился. Достижимая величина плотности системы по водороду составляет 5.5 мас.%, что удовлетворяем мировым требованиям на 2015 год. Эти результаты свидетельствуют о правильности используемых подходов и показывают перспективность дальнейшего исследования в данном направлении.

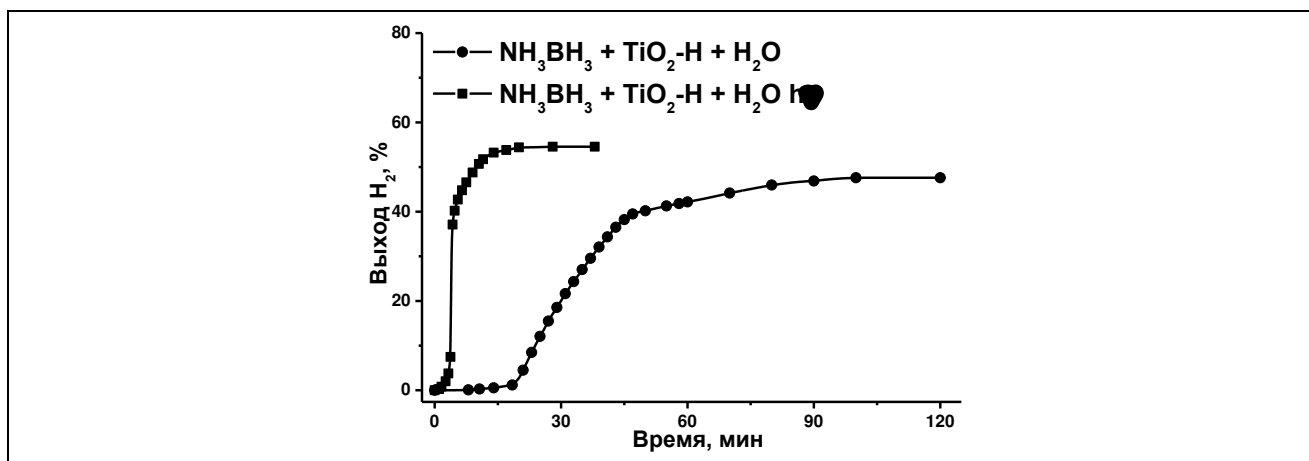


Рис. 3. Выделение H₂ в композициях NH₃BH₃ с TiO₂-H в ходе проведения процесса гидротермолиза без света и при облучении с длиной волны 365 нм. Электрическая мощность светодиода – 100 Вт, 90°C.

Степень выполнения поставленных задач

Синтезированы наноструктурированные образцы диоксида титана, как из TiO₂, так и из TiOSO₄ и фотокатализаторы на их основе. Проведен сравнительный анализ выделения H₂ из NH₃BH₃ при его контакте с полученными образцами под видимым и УФ светом. Полученные катализаторы были исследованы различными физическими методами.

Систематическое исследование процесса фотокаталитического гидролиза при использовании диоксида титана и нанотрубок на его основе, а также катализаторов показало, что наблюдается синергетический эффект присутствия в системе неперекристаллизованного анатаза и наличия доли наностержней и нанотрубок полититанатов (наибольшую активность проявляют образцы, полученные при перекристаллизации TiO₂ марки Hombifine при 120°C).

При исследовании кинетики выделения водорода из амминборана при использовании катализаторов Ag/TiO₂ и Au(1%)/TiO₂ в гидролизе, установлено, что наблюдается активность, как в видимой области, так и в УФ, причем выделение водорода происходит с наибольшей скоростью в случае Ag/TiO₂ и останавливается при отсутствии освещения. Для Ag/TiO₂ проведено исследование по варьированию содержания Ag в составе катализатора и природы предшественника.

При проведении гидротермолиза амминборана в составе композиций с TiO₂ установлено иницирующее действие света на этот процесс и значительное увеличение скорости выделения водорода, при этом выход H₂ также возрастает. Показана перспективность этого направления исследований, как с позиций введения Ag/TiO₂ катализаторов, так и при использовании света в видимой области спектра.

Сравнивая результаты работы с литературными данными, можно утверждать, что они оригинальны и сопоставимы по своим характеристикам для гидролиза амминборана. Для процесса гидротермолиза амминборана подобных исследований не проводилось.

Используемая литература:

- 1 Y. Demirel. Energy. Green Energy and Technology. Springer-Verlag London Ltd. XX P. 27 – 70, 2012.
- 2 Z. Lou, Q. Gu, L. Xu, Y. Liao, C. Xue. Surfactant-free synthesis of plasmonic tungsten oxide nanowires with visible-light-enhanced hydrogen generation from ammonia borane // Chem. Asian J., V. 10, I. 6, P. 1291 – 1294, 2015.
- 3 B. Pant, H. R. Pant, M. Park, Y. Liu, J.-W. Choi, N. A. M. Barakat, H.-Y. Kim. Electrospun CdS–TiO₂ doped carbon nanofibers for visible-light-induced photocatalytic hydrolysis of ammonia borane // Catalysis Communications, V. 50, P. 63 – 68, 2014.
- 4 A. Yousef, N. A. M. Barakat, M. H. EL-Newehy, M. M. Ahmeda, H. Y. Kim. Catalytic hydrolysis of ammonia borane for hydrogen generation using Cu (0) nanoparticles supported on TiO₂ nanofibers // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, V. 470, P. 194 – 201, 2015.
- 5 K. Fuku, R. Hayashi, S. Takakura, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita. The synthesis of size- and color-controlled silver nanoparticles by using microwave heating and their enhanced catalytic activity by localized surface Plasmon resonance. Angew. Chem. V. 125, P. 7594 – 7598, 2013.
- 6 M. Kanehara, H. Koike, T. Yoshinaga, T. Teranishi. Indium tin oxide nanoparticles with compositionally tunable surface plasmon resonance frequencies in the near-IR region. J. Am. Chem. Soc. V. 131, P. 17736 – 17737, 2009.
- 7 I. Kriegel, C. Jiang, J. Rodriguez-Fernández, R. D. Schaller, D. V. Talapin, E. da Como, J. Feldmann. Tuning the excitonic and plasmonic properties of copper chalcogenide nanocrystals. J. Am. Chem. Soc., V. 134, P. 1583 – 1590, 2012.
- 8 H. Cheng, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita. Surfactant-free nonaqueous synthesis of plasmonic molybdenum oxide nanosheets with enhanced catalytic activity for hydrogen generation from ammonia borane under visible light. Angew. Chem. Int. Ed., V. 53, P. 2910 – 2914, 2014.
- 9 A. Yousef, N. A. M. Barakat, H. Y. Kim. Electrospun Cu-doped titania nanofibers for photocatalytic hydrolysis of ammonia borane. Applied Catalysis A: General, V. 467, P. 98-106, 2013.
- 10 A. Yousef, R. M. Brooks, M. M. El-Halwany, M. H. EL-Naewhy, S. S. Al-Deyab, N. A. M. Barakat. Cu⁰/S-doped TiO₂ nanoparticles-decorated carbon nanofibers as novel and efficient photocatalyst for hydrogen generation from ammonia borane. Ceramics International, V. 42, I.1, P. 1507-1512, 2016

Приложение

Экспериментальная часть

Оборудование:

Термостат Huber CC1; Магнитная мешалка IKA color squid; Источники излучения – светодиоды (с длиной волны 365, 450, 520 нм, электрическая мощность – 30,100 Вт); Спектрофотометр - Cary 100 Scan UV Visible Spectrophotometer.

Реагенты:

В работе использовали NH_3BH_3 с чистотой 86,2 % производства ОАО "Авиабор" (Россия), TiOSO_4 ("Shijiazhuang Yuanchem Imp. & Exp. Corp. Ltd.", Китай), TiO_2 (100 % анатаз, Sachtleben Chemie GmbH, Германия) марки Hombifine N, $S_{\text{ВЕТ}} = 347 \text{ м}^2/\text{г}$, средний диаметр пор 4,9 нм.

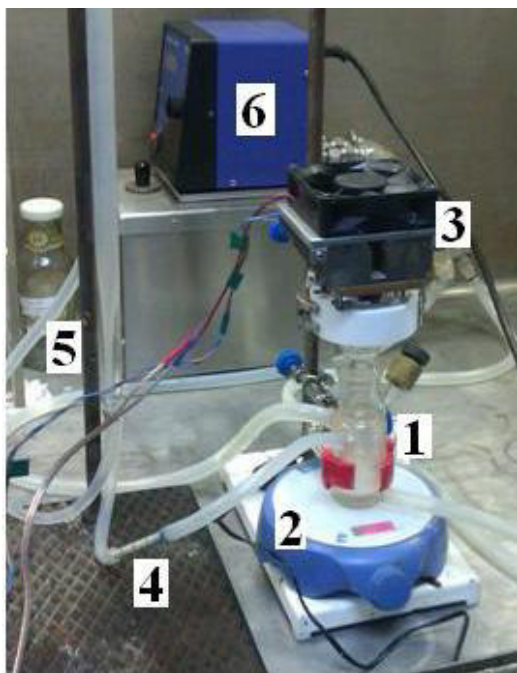
Катализаторы на основе наноструктурированного TiO_2 синтезировали методом гидротермальной обработки титаносодержащих прекурсоров (TiO_2 , TiOSO_4). Для этого 10 г прекурсора добавляли к 60 мл 10 М раствора гидроксида калия или натрия. Полученную смесь помещали в тефлоновый автоклав и подвергали гидротермальной обработке. Температуру обработки варьировали от 120 до 160 °С, время обработки варьировали от 15 до 48 ч. Полученный после автоклавирования осадок отмывали 0,1 М раствором HCl и водой до нейтральной реакции на pH сливных вод. Отмытый осадок прокаливали при 300 °С в течение 3 часов. Приготовленные катализаторы были охарактеризованы методами РФА, ПЭМВР и УФ-Вид спектроскопии.

Катализаторы Ag/TiO_2 готовили методом пропитки по влагоемкости из раствора коллоидного серебра (размер частиц Ag 40-50 Å) и TiO_2 -Hombifine N с последующей сушкой в вакуумном шкафу. Au/TiO_2 готовили методом фотовосстановления [1]. Катализатор CdS/TiO_2 был приготовлен по методике, описанной в работе [2].

Все манипуляции, связанные с приготовлением и подготовкой образцов к исследованиям, проводили на воздухе в течение короткого стандартизированного временного интервала непосредственно перед исследованием.

Методика проведения экспериментов:

Для выполнения поставленных задач была собрана лабораторная установка (Рис.1П), которая состояла из стеклянного реактора (1) ($V=47$ мл) в термостатируемой масляной рубашке, системы газоотвода, включающую индикаторную трубку (4) для фиксации аммиака в полученном газе и газовую бюретку (5) объемом 100 мл с ценой деления 0,2 мл. Перемешивание осуществлялось при помощи магнитной мешалки IKA color squid (2) со скоростью 800 об/мин, а термостатирование при помощи термостата Huber CC1 (6). Для освещения использовали светодиод (3).



1. Реактор для проведения процесса.
2. Магнитная мешалка.
3. Светодиод.
4. Калиброванная индикаторная трубка на аммиак.
5. Газовая бюретка
6. Термостат
7. Источник тока (не присутствует на фото)

7

Рис. 1П. Лабораторная установка для проведения процесса гидролиза амминборана под видимым и УФ светом.

Для исследования кинетики выделения H_2 из амминборана его навеску массой 46 мг помещали в реактор, в котором предварительно термостатировали 5 мл воды, перемешивали до полного растворения амминборана и добавляли навеску катализатора массой 10 мг, после чего реактор герметизировали, устанавливали сверху светодиод с необходимой длиной волны и мощностью излучения и фиксировали объем полученного водорода и концентрацию побочного продукта – аммиака. Процесс проводили при внешнем нагреве $40 \pm 1^\circ C$. Объем выделенного водорода был пересчитан с учетом термического расширения воздуха, приведен к нормальным условиям и пересчитан в количество мкмоль H_2 , выделяющихся из NH_3BH_3 . Данные условия согласуются с представленными в литературе и являются оптимальными для проведения лабораторных измерений.

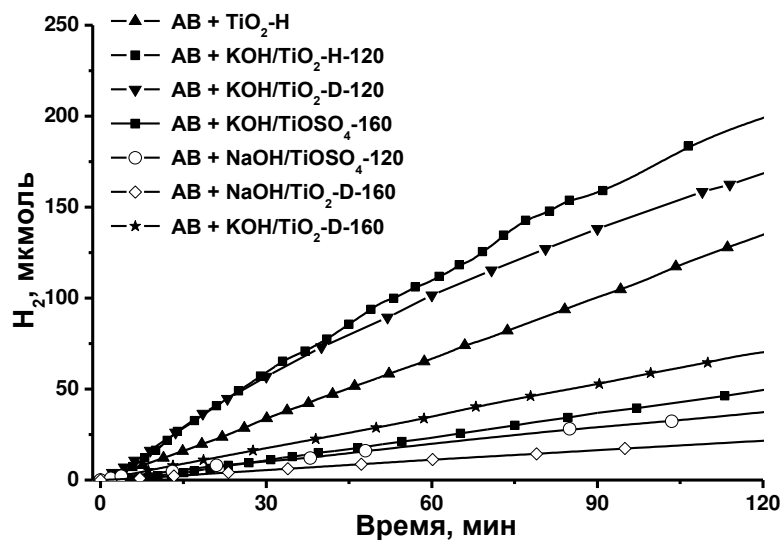


Рис. 2П. Влияние природы предшественника при синтезе наноструктур TiO_2 на фотокаталитический гидролиз АБ. Электрическая мощность светодиода – 100 Вт, $\lambda = 365$ нм ($\text{TiO}_2 - \text{H} = \text{TiO}_2 - \text{Hombifine}$ и $\text{TiO}_2 - \text{D} = \text{TiO}_2 - \text{Degussa}$), 40°C .

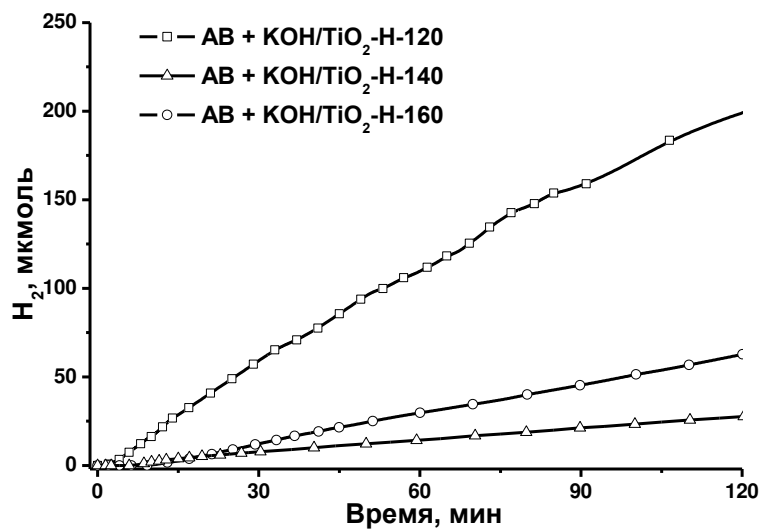


Рис. 3П. Влияние температуры перекристаллизации TiO_2 марки Hombifine на фотокаталитический гидролиз АБ. Электрическая мощность светодиода – 100 Вт, $\lambda = 365$ нм. 120, 140 и 160 – температуры перекристаллизации TiO_2 , $^\circ\text{C}$, 40°C .

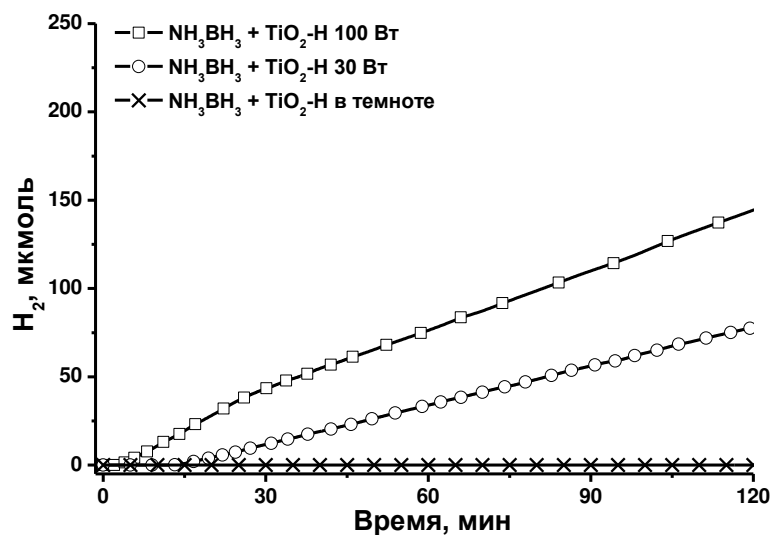


Рис. 4П. Влияние мощности падающего излучения на генерацию водорода при гидролизе NH_3BH_3 . $\lambda = 365 \text{ нм}$, 40°C .

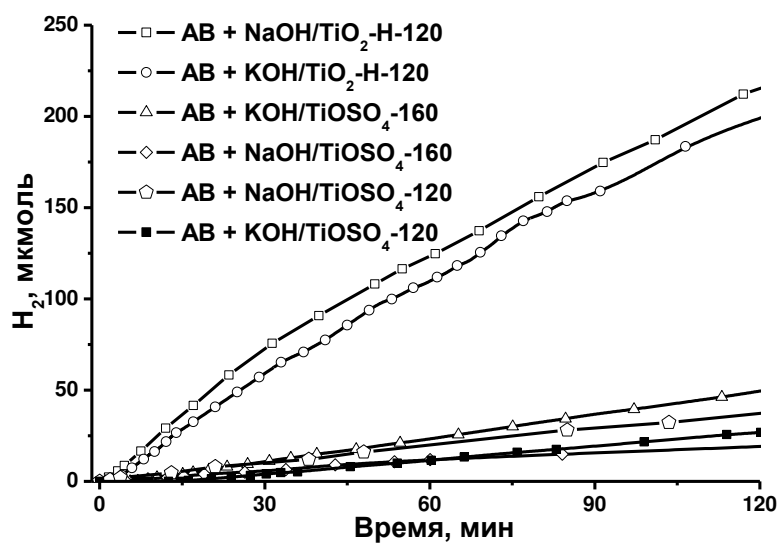


Рис. 5П. Выделение водорода в зависимости от типа используемой щелочи (рассмотрено на примере KOH и NaOH). Электрическая мощность светодиода – 100 Вт, $\lambda = 365 \text{ нм}$. 120 и 160 – температуры перекристаллизации TiO_2 – Hombifine и TiOSO_4 $^\circ\text{C}$, 40°C .

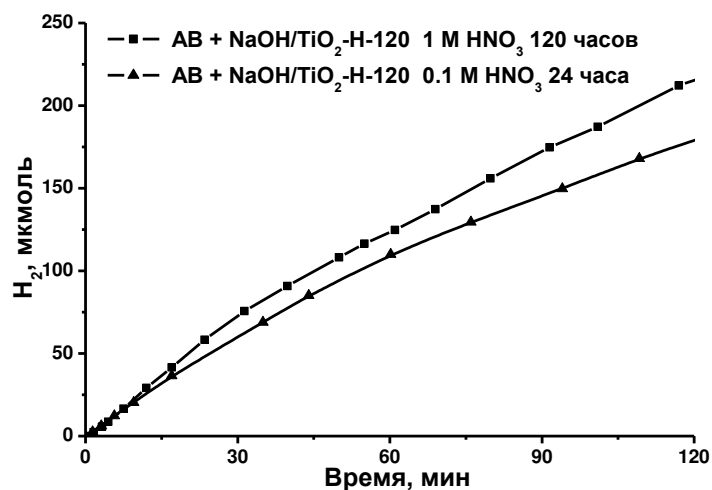


Рис. 6П. Выделение водорода в зависимости от времени перекристаллизации и концентрации азотной кислоты (использовалась для отмывания избытка щелочи). Электрическая мощность светодиода – 100 Вт, $\lambda = 365$ нм, 40°C.

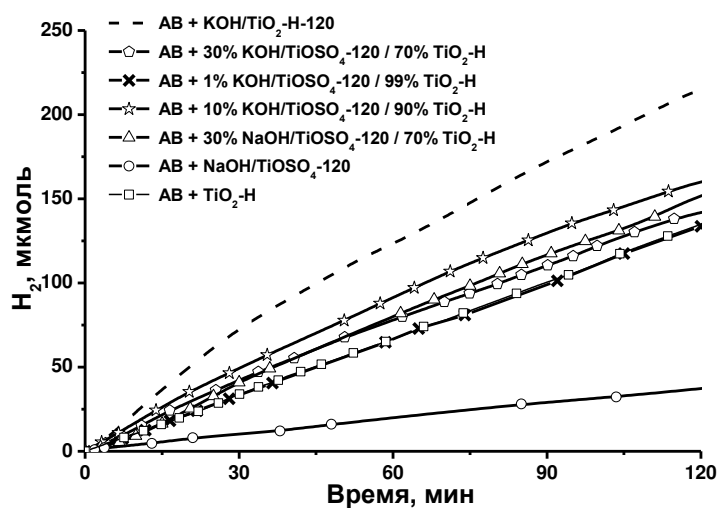


Рис. 7П. Выделение водорода в зависимости от содержания наноструктурированного TiO₂ в смеси с TiO₂-Номбифине. Электрическая мощность светодиода – 100 Вт, $\lambda = 365$ нм, 40°C.

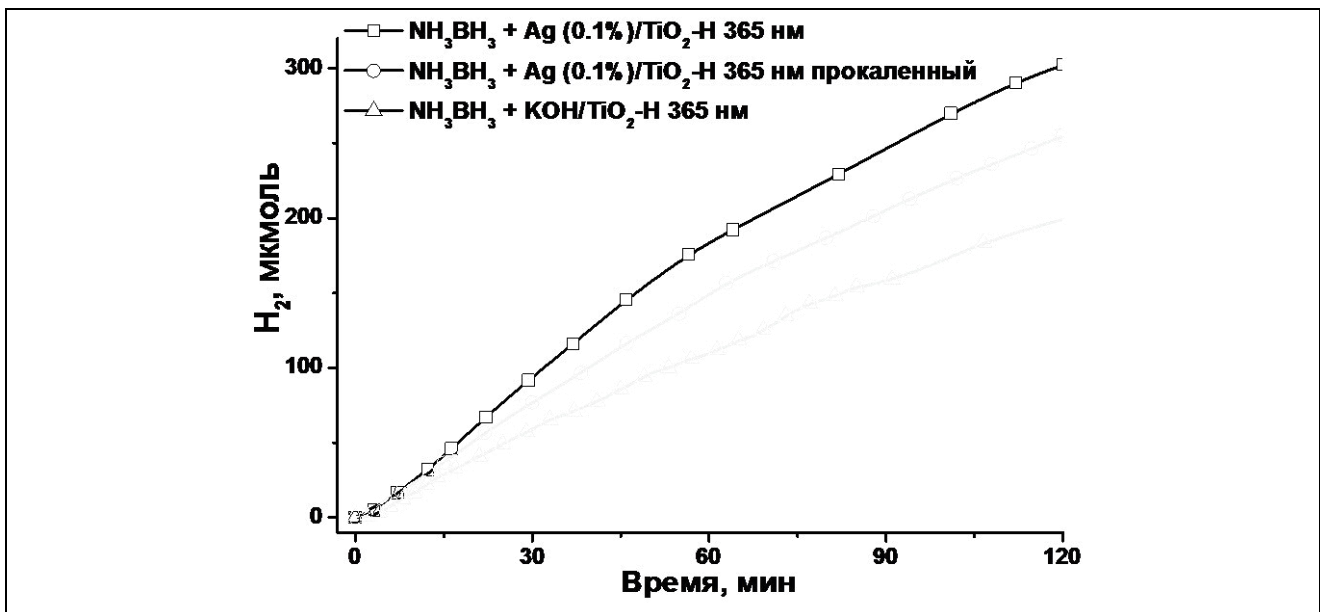


Рис. 8П. Влияние прокаливания на выделение водорода. Электрическая мощность светодиода – 100 Вт, $\lambda = 365$ нм, 40°C .

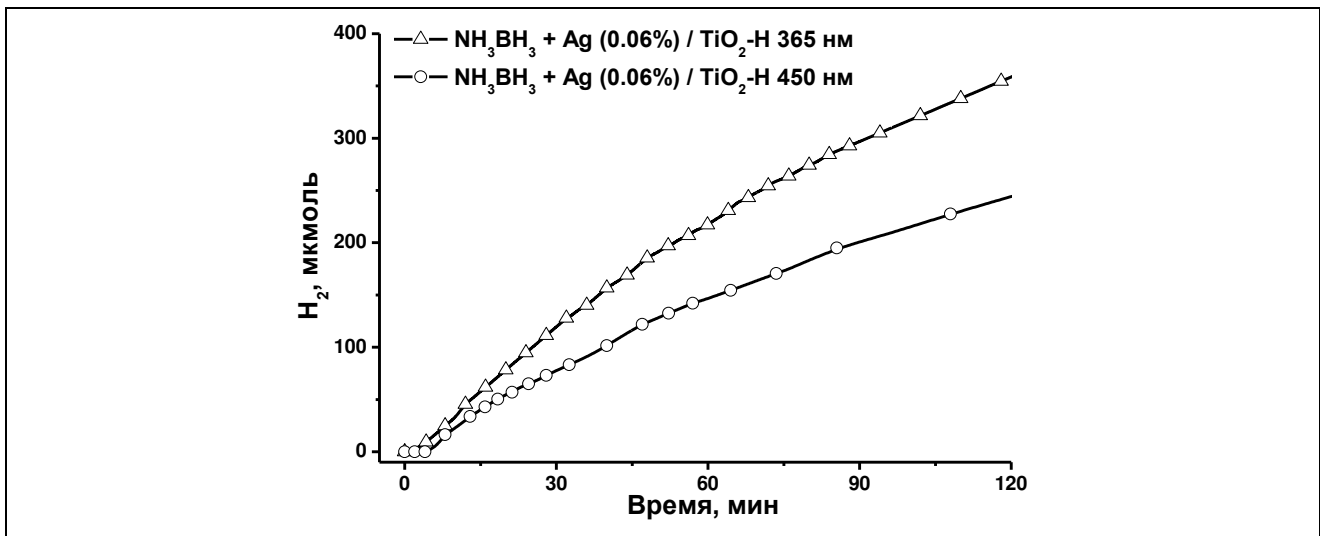
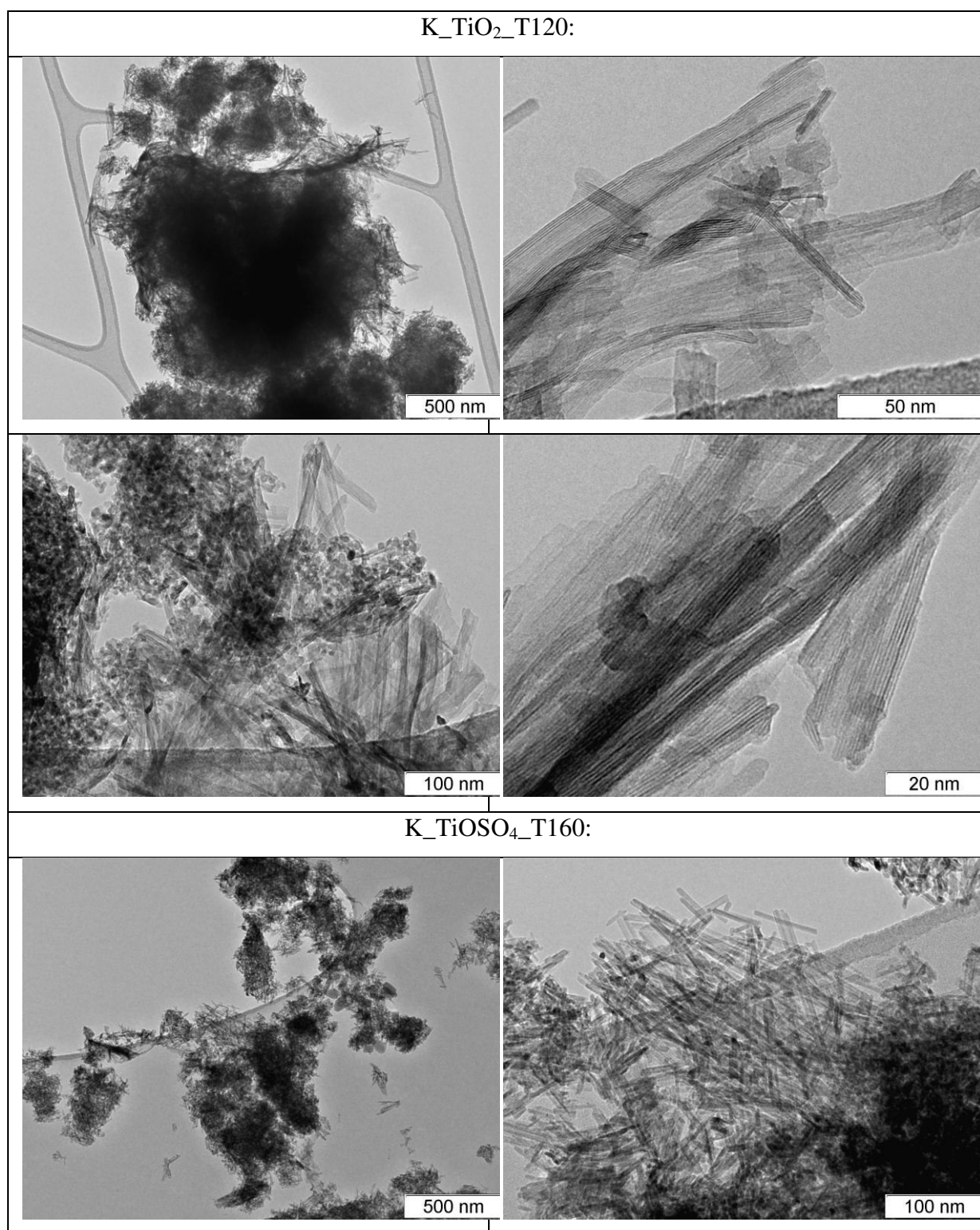
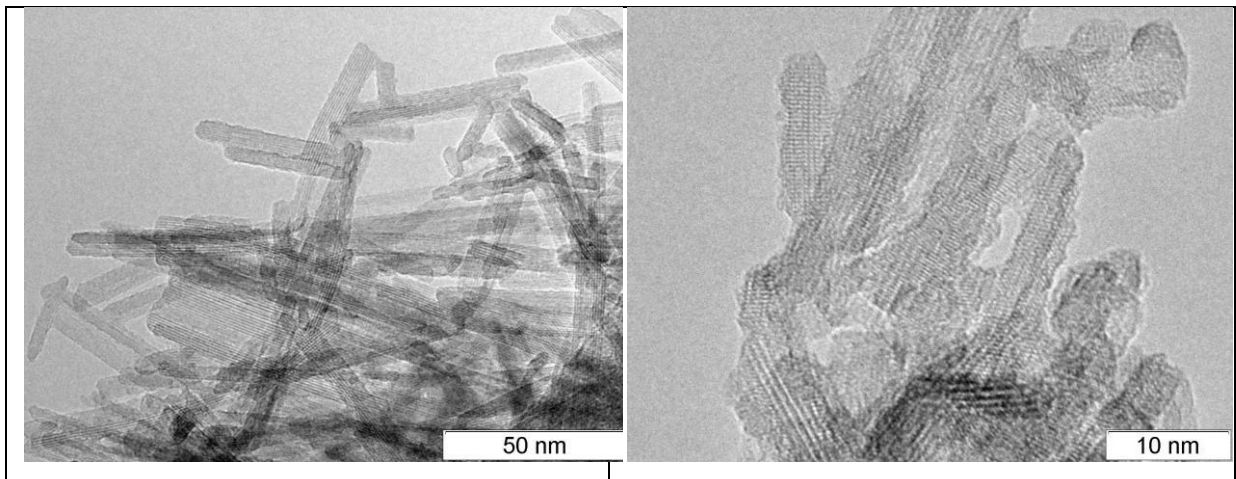


Рис. 2. Влияние длины волны на выделение H_2 в композициях NH_3BH_3 с Ag/TiO_2 . Электрическая мощность светодиода – 100 Вт, $\lambda = 365, 450$ нм, 40°C .

ПЭМВР

Таблица 1П. ПЭМВР снимки наноструктурированных образцов диоксида титана.





а)

б)

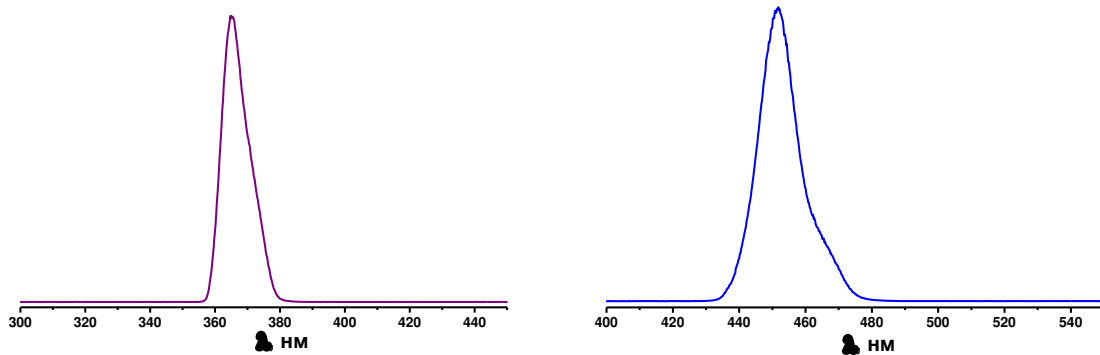


Рис. 3П. Спектры светодиодов: а) УФ светодиод; б) видимый светодиод. Интенсивность освещения составила для УФ 9,2 мВт/см², для видимого 46,8 мВт/см².

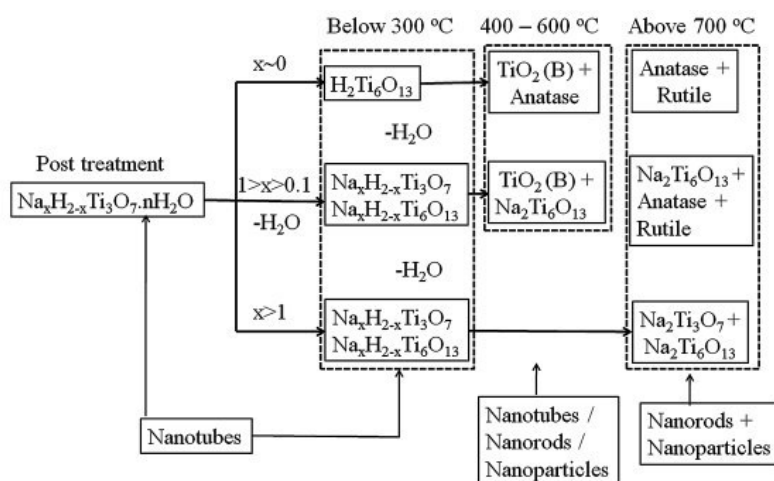


Рис. 4П. Схема синтеза наноструктурированных катализаторов на основе TiO₂ [3].

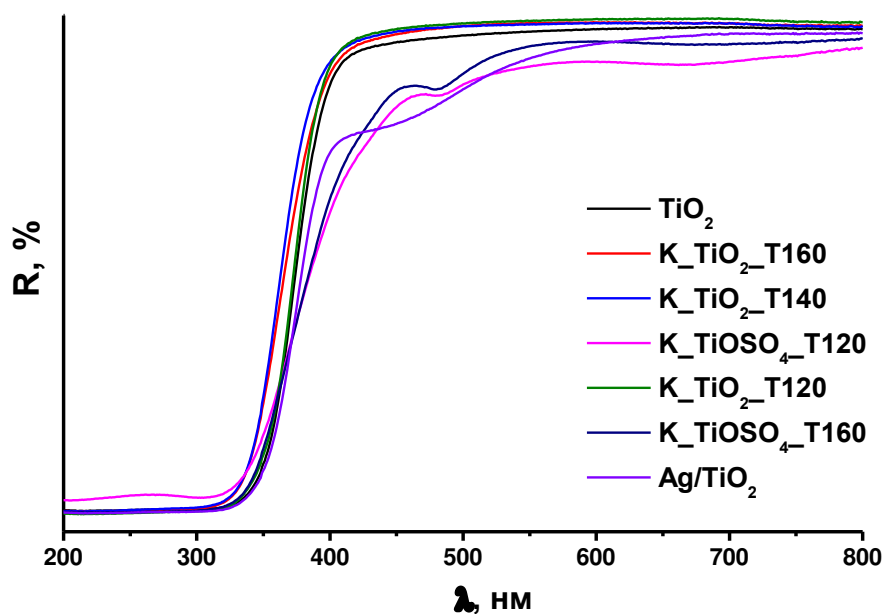


Рис. 5П. Спектры диффузного отражения изученных образцов наномодифицированного TiO_2 .

Анализ образцов методом РФА:

По данным РФА взаимодействие с КОН приводит к образованию новой фазы. Под новую фазу подходят два состава $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ и $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$. Структуры фаз $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ и $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ очень похожи, состоят из слоистых пакетов октаэдрически-координированных Ti^{4+} разной длины (3 и 4) в направлении [001]. Наибольшее количество анатаза наблюдается в образце $\text{K-TiO}_2\text{-T120}$, по-видимому, в результате не полной перекристаллизации. В образцах, полученных из TiOSO_4 фаза анатаза образуется при прокаливании, что согласуется с литературными данными [3]

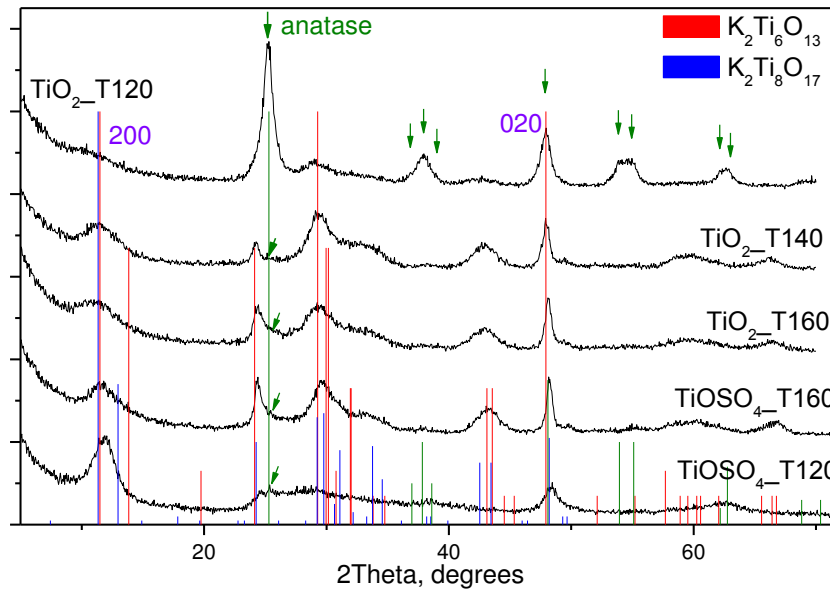
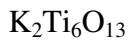
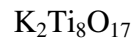
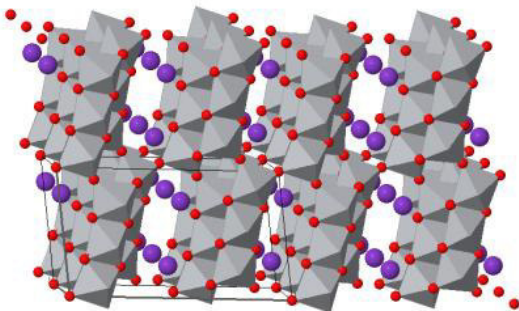


Рис. 6П. РФА исследуемых образцов TiO_2 .



$a=11,951\text{\AA}$
 $b=3,780\text{\AA}$
 $c=9,339\text{\AA}$
 $\alpha=90,0^\circ$
 $\beta=101,2^\circ$
 $\gamma=90,0^\circ$



$a=11,951\text{\AA}$
 $b=3,780\text{\AA}$
 $c=9,339\text{\AA}$
 $\alpha=90,0^\circ$
 $\beta=101,2^\circ$
 $\gamma=90,0^\circ$

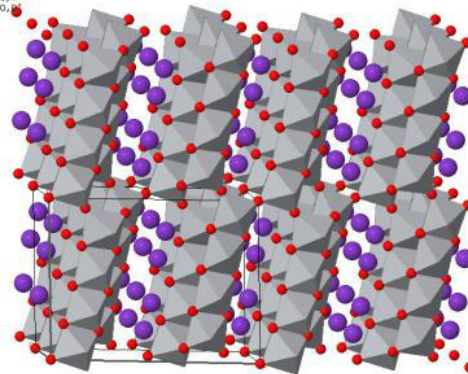


Рис. 7П. Структуры фаз $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ и $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$

Таблица 2П. Средние размеры ОКР, определенные по ширине пиков 200 (перпендикулярно слоям) и 020 (вдоль слоев, вглубь рисунка).

| Образец | $\langle D_{200} \rangle$, nm | $\langle D_{020} \rangle$, nm |
|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| K_TiO ₂ _T120 | 2.6 | ? |
| K_TiO ₂ _T140 | 4.1 | 17 |
| K_TiO ₂ _T160 | 3.7 | 20 |
| K_TiOSO ₄ _T160 | 4.6 | 22 |
| K_TiOSO ₄ _T120 | 5.6 | 10 |

Размеры ОКР хорошо соотносятся с данными ПЭМВР.

¹ P.A. Kolinko, D.V. Kozlov. Products distribution during the gas phase photocatalytic oxidation of ammonia over the various titania based photocatalysts *Applied Catalysis B: Environmental* V. 90 P. 126–131, 2009.

² A.A. Rempel, E. A.Kozlova, T.I. Gorbunova, S.V. Cherepanova, E.Yu. Gerasimov, N.S. Kozhevnikova, A.A. Valeeva, E.Yu. Korovin, V.V. Kaichev, Yu.A. Shchipunov. Synthesis and solar light catalytic properties of titania–cadmium sulfide hybrid nanostructures. *Catalysis Communications*. V 68, P.61–66, 2015

³ E. Morgado Jr., M. A. S. de Abreu, O. R. C. Pravia, B. A. Marinkovic, P. M. Jardim, F.C. Rizzo, A.S. Araújo. A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content. *Solid State Sci.* V. 8, P. 888–900, 2006.

Рецензия

на итоговый отчет Кайль Н.Л., Филиппова Т.Н. «Поиск активных фотокатализаторов для процесса гидролиза и гидротермолиза NH_3BH_3 на основе наноструктурированного TiO_2 »

Работа посвящена поиску решению актуальной на сегодняшний день проблемы отсутствия компактной системы для хранения и генерации H_2 , поскольку используемые сейчас способы его хранения не удовлетворяют массогабаритным и эксплуатационным требованиям. Решением данной проблемы могут выступать неорганические гидриды, являющиеся лидерами по гравиметрическому содержанию H_2 . Среди таких гидридов амминборан (NH_3BH_3) является наиболее перспективным, поскольку содержит 19,6 мас. % H_2 , стабилен при стандартных условиях, как на воздухе, так и в водном растворе, и способен генерировать H_2 при сравнительно низкой температуре внешнего нагрева. Выделение H_2 из NH_3BH_3 можно осуществлять различными способами: термолиза и гидротермолиз. Авторы, опираясь на литературные данные, считают перспективным подход, в основе которого лежит осуществление процесса гидротермолиза в присутствии фотокатализаторов.

Основными задачами проекта являлись: 1) Синтез ряда фотокатализаторов на основе наноструктурированного диоксида титана (нанотрубки и наностержни) и их исследование различными физическими методами (УФ-Вид спектроскопия, РФЛА, БЭТ, ПЭМВР, РФА и др.) 2) Изучение активности полученных фотокатализаторов в кинетике выделения H_2 в ходе процессов гидролиза и гидротермолиза NH_3BH_3 при облучении светом с различной длиной волны.

Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)

- 1) Модернизация имеющейся лабораторной установки для проведения процесса под облучением в определенном диапазоне длин волн.
- 2) Исследование кинетики газовой выделению H_2 в полученных композициях при варьировании концентрации NH_3BH_3 , состава и способа приготовления катализатора, длины волны подающего излучения и температуры проведения процесса.
- 3) Анализ полученных кинетических данных в соответствии с физико-химическими свойствами фотокатализаторов.
- 4) Подбор условий, приводящих к максимальному выходу и скорости выделения H_2 из композиций « $NH_3BH_3 + H_2O +$ фотокатализатор».

Анализ представленных в итоговом отчете результатов работы позволяет сделать заключение об успешном, в целом, решении поставленных в проекте задач. Рецензентом были выявлены следующие недочеты:

1. Не смотря на высказанное в промежуточной рецензии замечание о некорректности

использования термина «наноструктура» в случае формирования наноразмерных полититанатов с морфологией трубок и стержней авторы упорно продолжают писать, что получили наноструктурированные системы. Здесь следует говорить об нанодисперсности. Тот факт, что у авторов в результате образовались частицы нанометрового размера отнюдь не говорит об образовании наноструктуры, которая характеризуется наличием дефектного срастания исходных частиц и протяженными межблочными границами. Рецензент настаивает на корректном использовании устоявшегося термина.

2. В случае нанесенных Ag-содержащих катализаторов не понятна логика выбора количеств внесенного серебра. Двигаясь от 0.02 вес.% до 0.1 вес.% Ag с шагом 0.02 затем происходит резкое увеличение содержания серебра в 10 раз до 1 вес.%. и именно этот катализатор демонстрирует максимальную активность при проведении гидротермолиза амминборана. Складывается впечатление, что авторы «промахнулись» с оптимальным диапазоном концентраций нанесенного Ag и, возможно, даже получив высокие показатели активности в исследуемом процессе все равно не достигли наилучших показателей, т.к. находятся в локальном минимуме. Необходимо проведение дальнейших исследований по поиску оптимального химического состава.
3. Авторы приводят множество данных физико-химических методов исследований для различных образцов TiO_2 , однако для нанесенных катализаторов, содержащих Au либо Ag, таковые результаты отсутствуют. Не понятно, каков размер частиц активного компонента, зарядовое состояние, структура. Хочется надеяться, что авторы приберегли эти результаты для финальной презентации и откроют присутствующим глаза на природу активных центров обсуждаемых в данном проекте катализаторов.

Работа рекомендуется для продолжения дальнейшего финансирования при устранении сделанные замечаний.

ОТЗЫВ

на итоговый отчет «Поиск активных фотокатализаторов для процесса гидролиза и гидротермолиза NH_3BH_3 на основе наноструктурированного TiO_2 »
Кайля Николая Леонидовича, Филиппова Тихона Николаевича

В первую очередь, хотелось бы отметить положительные стороны работы: соответствие полученных результатов объявленным в заявке целям и задачам; полное выполнение объявленных в проекте задач. В отчете четко показана научная новизна исследования, проведено сравнение с современными работами в области выделения водорода. Отчет написан литературным языком, имеет четкую и понятную структуру, список публикаций оформлен по ГОСТу и включает работы, опубликованные в высокорейтинговых журналах.

Также хотелось бы отметить, что авторы полностью ответили на замечания и вопросы рецензента к промежуточному отчету.

Проект является выполненным и заслуживает высокой финальной оценки.