

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202293076** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.03.01

(51) Int. Cl. **C23C 16/455** (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01)
C23C 16/18 (2006.01)
C23C 16/44 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2021.06.04

(54) АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ОСАЖДЕНИЕМ АТОМНЫХ СЛОЕВ, И СПОСОБЫ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(31) **63/035,224**

(72) Изобретатель:

(32) **2020.06.05**

**Пепин Пол, Этридж Кирби, Томсон
Кэмерон, Холбрук Билли-Пол (US)**

(33) **US**

(86) **PCT/US2021/036004**

(74) Представитель:

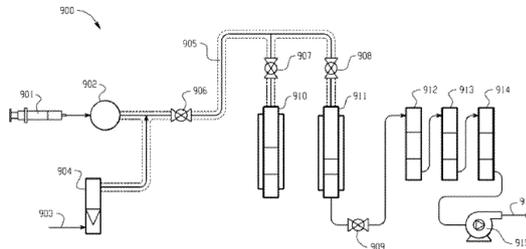
(87) **WO 2021/248069 2021.12.09**

**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатьев
А.В., Билык А.В., Дмитриев А.В.,
Бучака С.М., Бельтюкова М.В. (RU)**

(71) Заявитель:

**ИНДЖЕВИТИ САУТ КАРОЛИНА,
ЛЛС (US)**

(57) В изобретении представлены структуры, способы осаждения атомных слоев для получения таких структур и устройство для получения структур. Описанные структуры обеспечивают неожиданные преимущества по сравнению с доступными в настоящее время материалами.



202293076
A1

202293076
A1

АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ОСАЖДЕНИЕМ АТОМНЫХ СЛОЕВ, И СПОСОБЫ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

ПЕРЕКРЕСТНАЯ ССЫЛКА НА РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

[0001] Настоящая заявка испрашивает приоритет на основании заявки на патент США № 63/035,224, поданной 5 июня 2020 г., которая включена в настоящий документ посредством ссылки во всей своей полноте.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[0002] Область техники, к которой относится изобретение Настоящее изобретение в различных аспектах и вариантах осуществления относится к модифицированным активированным адсорбирующим материалам, например модифицированным методами осаждения атомных слоев, а также к включающим их способам и системам.

[0003] 2. Информация, относящаяся к уровню техники. Для каталитических процессов скорость реакции часто ограничивается количеством доступных активных сайтов на каталитическом субстрате. В результате увеличение площади поверхности является важным аспектом разработки многих гетерогенных каталитических систем. Один способ, часто используемый для достижения высокой площади поверхности, заключается в диспергировании каталитически активного материала (например, TiO_2 , SiO_2 или Al_2O_3) на материале подложки с большой площадью поверхности, таком как активированный уголь. Например, TiO_2 представляет собой важный для промышленности оксид с широким спектром применений, включая применение в качестве фотокатализатора, катализатора для восстановления NO_x посредством избирательного каталитического восстановления (SCR) для применения в стационарных ядерных реакторах, подложки катализатора для различных активных металлов, пигментов и покрытий, в керамических материалах и различных потребительских продуктах, не говоря о многих других.

[0004] Одной из широко применяемых методик для диспергирования каталитически активного материала на материале подложки, является пропитка по влагеомкости, в которой активный материал сначала растворяют в растворе, часто в виде нитратной соли (например, $Ce(NO_3)_3$), а затем добавляют к пористой подложке, где раствор втягивается в пористую структуру за счет капиллярного эффекта. После заполнения пор подложки раствором насыщенную подложку сушат и обжигают для удаления летучих соединений, в результате чего активный металл осаждается на стенках подложки. Хотя эта

методика является относительно эффективной при осаждении активного материала на структуре подложки, эта методика обладает несколькими заметными недостатками. Во-первых, отсутствует хороший контроль за размером частиц, что приводит к образованию некоторой доли активного материала, который невозможно использовать. Кроме того, часто имеет место плохой контакт между осажденным активным материалом и материалом подложки, что часто приводит к кристаллизации и агломерации активной фазы, приводя к дополнительному снижению площади поверхности и возможности применения активного материала. Также при нагревании активные частицы металла спекаются, образуя более крупные частицы, что снижает атомную эффективность. Кроме того, эта методика позволяет покрыть активным материалом только часть поверхности подложки.

[0005] Альтернативной методикой, которая была недавно исследована для диспергирования частиц металла на оксидные подложки, является осаждение атомных слоев (ALD, OAC). Преимущество использования ALD по сравнению с традиционной каталитической загрузкой активного металлического материала на подложку состоит в том, что ALD дает возможность высокодисперсного осаждения металлов или оксидов металлов, что увеличивает атомную эффективность и площадь поверхности каталитически активного содержащего металл материала. В процессе ALD активный содержащий металл материал наносят на подложку в виде пара. Для обеспечения достаточного давления пара активный содержащий металл материал обычно подготавливают в металлоорганической форме. После воздействия на материал подложки металлоорганическим паром поверхность подложки покрывается металлоорганическим прекурсором до насыщения. В идеале условия, при которых металлоорганический прекурсор адсорбируется на поверхности, обеспечивают частичное окисление первого слоя и сильную адсорбцию к поверхности. После воздействия металлоорганическим прекурсором подложку продувают инертным соединением или подвергают воздействию вакуума в течение некоторого периода для удаления адсорбированных многослойных соединений. В этот момент покрытую активным металлом подложку подвергают воздействию окислителя, такого как озон, вода или прокаливают в воздухе для полного окисления адсорбированного металлоорганического соединения. Пошаговая последовательность введения прекурсора после окисления называется одним циклом ALD. Учитывая, что цикл состоит из адсорбирования монослоя материала-прекурсора, процесс по своей природе является самоограничивающим и дает максимум единственный атомный слой за цикл.

[0006] ALD широко используется для производства полупроводниковых устройств и недавно было исследовано на предмет возможности применения при синтезе каталитически активных материалов. В обоих этих применениях ALD осуществляют на

материалах подложки или субстрата, имеющих функциональные группы (например, кислород-содержащие функциональные группы), связанные с поверхностью, причем атомы кислорода инициируют механизм нарастания ALD путем частичного окисления адсорбированных металлоорганических соединений. В традиционных способах используются газы-носители, такие как гелий, для доставки газов-прекурсоров к субстрату, и они разрабатывались в полупроводниковой промышленности для осаждения на относительно плоских поверхностях, а не на пористых поверхностях, используемых в качестве подложек, например, для гетерогенных катализаторов. Поскольку субстраты, используемые в традиционных способах производства полупроводников, обычно имеют плоские поверхности, и, соответственно, меньшую площадь поверхности, время взаимодействия субстрата с газами-прекурсорами является очень коротким, что обеспечивает возможность быстрого осуществления циклов, но часто возникает необходимость в нескольких циклах, поскольку за цикл осаждается меньше активного материала. Хотя число циклов, необходимое для модификации поверхности пористых (т. е. обладающих относительно большой площадью поверхности) материалов, значительно меньше, чем для планарных полупроводниковых материалов с достижением близкой нагрузки, диффузия прекурсора и окислителя через пористый материал ограничивает скорость, с которой могут осуществляться циклы.

[0007] Поскольку диффузия газов-прекурсоров в поры пористых материалов субстратов и из них протекает медленно, использование газа-носителя, такого как в традиционных способах, нецелесообразно, поскольку газы-прекурсоры продуваются через систему и не рекуперированы, что приводит к росту затрат. Соответственно, в данной области существует потребность в каталитически активных пористых материалах и улучшенных способах их получения.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ

[0008] В настоящем документе раскрыты пористые структуры и способы их изготовления. Неожиданно и непредвиденно было обнаружено, что пористые материалы, например, активированные адсорбирующие материалы, такие как активированный уголь, могут служить субстратами для ALD.

[0009] Таким образом, в одном аспекте настоящего описания предложена структура, содержащая активированный адсорбирующий материал, и соединение металла, осажденное на нем. В некоторых аспектах настоящего описания также предложена структура, содержащая субстрат, включающий активированный адсорбирующий материал, и соединение металла, осажденное на нем.

[00010] В дополнительном аспекте в настоящем описании предложен способ получения структуры в соответствии с этапами, включающими: (а) обеспечение активированного адсорбирующего материала, например пористого активированного адсорбирующего материала, например активированного угля, в реакторе; (b) проведение или выполнение по меньшей мере одного цикла осаждения атомных слоев с осаждением соединения металла, например оксидов металла, причем указанный по меньшей мере один цикл осаждения атомных слоев включает: (i) введение первого газа-прекурсора в реактор с обеспечением прекурсора соединения металла; и (ii) введение в реактор второго газа-прекурсора с получением указанной структуры. В любом аспекте или варианте осуществления этап (b) повторяют от 2 до около 10 раз.

[0010] В дополнительном аспекте в настоящем описании предложена структура, полученная методом осаждения атомных слоев (ALD) в соответствии с этапами, включающими: (а) обеспечение активированного адсорбирующего материала, например пористого активированного адсорбирующего материала, например активированного угля, в реакторе; (b) проведение по меньшей мере одного цикла осаждения атомных слоев (ALD) с осаждением соединения металла, например оксида металла, причем указанный по меньшей мере один цикл осаждения атомных слоев включает: (i) введение первого газа-прекурсора в реактор с обеспечением прекурсора соединения металла; и (ii) введение в реактор второго газа-прекурсора с получением указанной структуры.

[0011] В любом из аспектов или вариантов осуществления, описанных в настоящем документе, структура, полученная осаждением атомных слоев (ALD), является пористой и покрыта металлом.

[0012] В любом аспекте или варианте осуществления, описанном в настоящем документе, активированный адсорбирующий материал представляет собой пористый активированный адсорбирующий материал. В любом аспекте или варианте осуществления, описанном в настоящем документе, пористый активированный адсорбирующий материал содержит активированный уголь, например пористый активированный уголь. В любом аспекте или варианте осуществления, описанном в настоящем документе, активированный уголь содержит активированный уголь в форме порошка, гранул, шариков, монолита или сот.

[0013] В любом из аспектов или вариантов, описанных в настоящем документе, соединение металла включает по меньшей мере один металл. Соединение металла может быть получено из прекурсора соединения металла, содержащего по меньшей мере один лиганд, который может быть впоследствии синтетически модифицирован (например, окислен или восстановлен) с получением соединения металла.

[0014] Предшествующие общие области применения приведены только в качестве примера и не предназначены для ограничения объема настоящего изобретения и прилагаемой формулы изобретения. Дополнительные объекты и преимущества, связанные с композициями, способами и процессами по настоящему изобретению, будут понятны специалисту в данной области техники с обычным уровнем подготовки в свете приведенных формулы изобретения, описания и примеров. Например, различные аспекты и варианты осуществления настоящего изобретения можно применять в многочисленных комбинациях, все из которых явным образом предусмотрены настоящим описанием. Такие дополнительные преимущества, объекты и варианты осуществления явным образом включены в объем настоящего изобретения. Публикации и другие материалы, применяемые в данном документе для освещения уровня техники настоящего изобретения и, в конкретных случаях, для предоставления дополнительных подробностей в отношении его реализации, включены посредством ссылки.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

[0015] Прилагаемые графические материалы, которые включены в описание и образуют его часть, иллюстрируют несколько вариантов осуществления настоящего изобретения и вместе с описанием служат для объяснения идей настоящего изобретения. Графические материалы предназначены только для иллюстрации варианта осуществления настоящего изобретения и не должны толковаться как ограничивающие настоящее изобретение. Дополнительные объекты, признаки и преимущества настоящего изобретения станут очевидными из следующего подробного описания, рассматриваемого совместно с прилагаемыми графическими материалами, показывающими иллюстративные варианты осуществления настоящего изобретения, в которых:

[0016] На ФИГ. 1 показан иллюстративный вариант осуществления устройства, используемого в способах ALD.

[0017] На ФИГ. 2 показаны результаты гравиметрического анализа порошка активированного угля, модифицированного оксидом титана, после 1–4 циклов ALD.

[0018] На ФИГ. 3A-3D показаны масс. % TiO_2 для порошка активированного угля, модифицированного оксидом титана, после 0 циклов ALD (ФИГ. 3A), 1 цикла (ФИГ. 3B), 2 циклов (ФИГ. 3C) и 4 циклов (ФИГ. 3D).

[0019] ФИГ. 4A-4D представляют собой полученные с использованием сканирующей электронной микроскопии (SEM, СЭМ) изображения порошка активированного угля, модифицированного диоксидом титана, после 0 циклов ALD (ФИГ. 4A), 1 цикла (ФИГ. 4B), 2 циклов (ФИГ. 4C) и 4 циклов (ФИГ. 4D).

[0020] На ФИГ. 5 показана скорость нарастания TiO_2 на протяжении 4 циклов ALD для порошка активированного угля, модифицированного оксидом титана.

[0021] На ФИГ. 6А-6С показаны спектры термопрограммируемой десорбции (TPD) с 2-пропанолом порошка немодифицированного активированного угля (ФИГ. 6А), порошка активированного угля, модифицированного оксидом титана (ФИГ. 6В), и TiO_2 P25 (ФИГ. 6С).

[0022] На ФИГ. 7А-7В показано сравнение спектров продуктов для ацетона (ФИГ. 7А) и пропилена (ФИГ. 7В), полученных методом TPD с 2-пропанолом, порошка активированного угля, модифицированного оксидом титана, и TiO_2 P25.

[0023] На ФИГ. 8 показан иллюстративный вариант осуществления устройства, используемого в способах ALD.

[0024] На ФИГ. 9А-9С показаны полученные с использованием СЭМ изображения необработанных видов коммерчески доступного углерода: WV-A1100 (ФИГ. 9А), ВАХ1500 (ФИГ. 9В) и синтетического графита (ФИГ. 9С).

[0025] На ФИГ. 10 показано сравнение XPS-спектров (рентгеноэлектронной спектроскопии) для следующих видов углерода: AG (AQUAGUARD), окисленного RGC (эластичного графитированного углерода), окисленного графита, графита, RGC, WV-A1100 и ВАХ 1500.

[0026] На ФИГ. 11 показано сравнение оценки покрытия поверхности для кокосового угля, окисленного RGC, RGC, WV-A1100, AG (AQUAGUARD) и графита. Эта фигура показывает, что скорость ALD с TiO_2 была максимальной для кокосового угля, а далее в следующем порядке: кокосовый > окисленный RGC > Aquaguard > WV-A1100 > RGC > графит.

[0027] На ФИГ. 12А-12С показаны полученные с использованием СЭМ изображения окисленного RGC, AG и графита после двух циклов TiO_2 ALD (верхняя панель) и соответствующие XRD-спектры (рентгеновской дифрактометрии) и EDS-карты (энергодисперсионная спектроскопия) (нижняя панель).

[0028] На ФИГ. 13 показан XPS-спектр WV-A 1100 до и после ALD с TiO_2 . Необработанный материал соответствует нижней линии, материал после одного цикла ALD соответствует средней линии, а материал после двух циклов ALD соответствует верхней линии.

[0029] На ФИГ. 14 показаны XPS-спектры кокосового угля, WV-A 1100 и RGC, каждый после двух циклов ALD с TiO_2 . RGC после двух циклов ALD соответствует нижней линии, 1100 после двух циклов ALD соответствует следующей линии выше, а кокосовый уголь после двух циклов ALD представлен верхней линией.

[0030] На ФИГ. 15 показано распределение размеров пор (PSD) WV-A1100 до и после ALD с TiO_2 . Необработанный материал соответствует верхней линии, материал после одного цикла ALD соответствует средней линии, а материал после двух циклов ALD соответствует нижней линии.

[0031] На ФИГ. 16А-16В показаны спектры TPD (термопрограммируемой десорбции) после двух циклов ALD с TiO_2 для WV-A1100 и RGC, соответственно. Для каждой из ФИГ. 16А-16В спектр ALD-модифицированного материала перекрывался со спектром того же материала до модификации. Нижние кривые для 2-пропанола, ацетона и пропилена соответствуют необработанному материалу, а верхняя кривая для каждого из 2-пропанола, ацетона и пропилена соответствует материалу после 2 циклов ALD.

[0032] На ФИГ. 17 показан спектр термопрограммируемой десорбции для TiO_2 -модифицированного графита.

[0033] На ФИГ. 18 показан спектр термопрограммируемой десорбции для TiO_2 -модифицированного AQUAGUARD.

[0034] На ФИГ. 19 показан спектр TPD для TiO_2 -модифицированного окисленного RGC.

[0035] На ФИГ. 20А-20С показаны полученные с использованием СЭМ изображения и XRD угля WV-A 1100 после одного цикла ALD с Pd (ФИГ. 20А), двух циклов ALD (ФИГ. 20В) и четырех циклов ALD (ФИГ. 20С).

[0036] На ФИГ. 21 показана XPS Pd-модифицированных образцов WV-A 1100 после 1, 2 и 4 циклов ALD. Нижняя линия соответствует необработанному материалу, следующая линия выше соответствует 1 циклу ALD, следующая линия выше соответствует 2 циклам ALD, и верхняя линия соответствует 4 циклам ALD. Пик на 335,8 соответствует Pd(0).

[0037] На ФИГ. 22 показан масс. % Pd, осажденного на угле WV-A 1100, после 1 цикла (1,29 масс. %), 2 циклов (2,84 масс. %) и 4 циклов (5,21 масс. %) ALD.

[0038] На ФИГ. 23 показано исчезновение абиетиновой кислоты со временем, когда ее подвергают реакции диспропорционирования. Две перекрывающиеся кривые соответствуют реакции без катализатора и с необработанным материалом. Нижняя кривая соответствует реакции абиетиновой кислоты в присутствии Pd-модифицированного материала (то есть, катализатора), полученного после 1 и 2 циклов ALD. Кривая сверху соответствует реакции абиетиновой кислоты в присутствии Pd-модифицированного материала (то есть, катализатора), полученного после 1 цикла ALD.

[0039] На ФИГ. 24А показан спектр TGA с использованием воздуха и N_2 продукта реакции гидрогенирования спирта с 2-пропанолом в присутствии катализатора,

представляющего собой Pd, осажденный на WV-A 1100. На ФИГ. 24В показан спектр TPD газа, выделяющегося при протекании реакции.

[0040] На ФИГ. 25А показаны полученные с использованием СЭМ изображения графита после 2 циклов ALD с Pd при 10 000-кратном увеличении. На ФИГ. 25В показаны полученные с использованием СЭМ фотографии графита после 2 циклов ALD с Pd при 100 000-кратном увеличении.

[0041] На ФИГ. 26А показаны полученные с использованием СЭМ изображения окисленного графита после 2 циклов ALD с Pd при 10 000-кратном увеличении. На ФИГ. 26В показаны полученные с использованием СЭМ изображения графита после 2 циклов ALD с Pd при 100 000-кратном увеличении.

[0042] На ФИГ. 27А-27В показаны спектрограммы XPS графита и окисленного графита до и после 2 циклов ALD. На ФИГ. 27А нижняя линия соответствует необработанному графиту, а верхняя — графиту после второго цикла ALD; линия выше соответствует необработанному окисленному графиту, а линия выше — после второго цикла ALD. На ФИГ. 27В показано, что в области, соответствующей Pd, нет пика.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

[0043] Далее настоящее изобретение будет описано более полно, но показаны не все варианты осуществления изобретения. Хотя настоящее изобретение было описано со ссылкой на иллюстративные варианты осуществления, специалистам в данной области техники будет понятно, что могут быть внесены различные изменения, и его элементы могут быть заменены эквивалентами, без выхода за рамки настоящего изобретения. Кроме того, может быть сделано множество модификаций, чтобы адаптировать конкретную структуру или материал в соответствии с принципами настоящего изобретения, без выхода за рамки существенного объема изобретения.

[0044] Графические материалы, прилагаемые к заявке, предназначены только для иллюстративных целей. Они не предназначены для ограничения вариантов осуществления согласно настоящей заявке. Кроме того, чертежи выполнены не в масштабе. Элементы, являющиеся общими на чертежах, могут иметь одинаковые номера позиций.

[0045] Когда указан диапазон значений, подразумевается, что каждое промежуточное значение между верхним и нижним пределами этого диапазона и любым другим указанным или промежуточным значением в указанном диапазоне входит в объем настоящего изобретения. Верхние и нижние пределы таких меньших диапазонов, которые могут быть независимо включены в меньшие диапазоны, также охватываются настоящим изобретением, с учетом любого конкретно исключенного предела в указанном диапазоне.

Если указанный диапазон включает один или оба предела, диапазоны, исключаящие оба из этих включенных пределов, также включены в настоящее изобретение.

[0046] Для описания настоящего изобретения применяют следующие термины. В случаях, если термин конкретно не определен в данном документе, то такой термин имеет значение, общепризнанное специалистами в данной области техники с обычным уровнем подготовки, при использовании такого термина в контексте его применения в описании настоящего изобретения.

[0047] Формы единственного числа, применяемые в данном документе и в прилагаемой формуле изобретения, применяются в данном документе для обозначения одного или более одного (т. е. по меньшей мере одного) грамматического объекта данной формы единственного числа, если в контексте явно не указано иное. В качестве примера «элемент» означает один элемент или более одного элемента.

[0048] Фразе «и/или», применяемую в данном документе в описании и в формуле изобретения, следует понимать как означающую «один или оба» из элементов, объединенных таким образом, т. е. элементов, которые в одних случаях присутствуют совместно, а в других случаях присутствуют раздельно. Многие элементы, перечисленные с помощью «и/или», должны быть истолкованы таким же образом, т. е. «один или более» элементов, объединенных таким образом. Необязательно могут присутствовать другие элементы, отличные от элементов, конкретно определенных выражением «и/или», независимо от того, связаны ли они или не связаны с данными конкретно определенными элементами. Таким образом, в качестве неограничивающего примера ссылка на «А и/или В», в случае применения совместно с открытой формулировкой, такой как «содержащий», может относиться в одном варианте осуществления только к А (необязательно включая элементы, отличные от В); в другом варианте осуществления — только к В (необязательно включая элементы, отличные от А); в еще одном варианте осуществления — и к А, и к В (необязательно включая другие элементы); и т. д.

[0049] Употребляемый в описании и в формуле изобретения в данном документе термин «или» следует понимать как имеющий такое же значение, как «и/или», определенное выше. Например, при разделении объектов в перечне «или» или «и/или» следует понимать как включающие, т. е. включение по меньшей мере одного, но также включение более одного, из числа или перечня элементов и необязательно дополнительных объектов, не включенных в перечень. Только термины, четко указывающие на противоположное, такие как «только один из», или «точно один из», или, если применяется в формуле изобретения, «состоящий из», будут относиться к включению точно одного элемента из числа или списка элементов. В целом термин «или», применяемый в данном

документе, следует понимать только как указывающий на исключающие альтернативы (т. е. «один или другой, но не оба»), если ему предшествуют термины исключительности, такие как «либо», «один из», «только один из» или «строго один из».

[0050] В формуле изобретения, а также в вышеприведенном описании все переходные фразы, такие как «содержащий», «включающий», «несущий», «имеющий», «вмещающий», «предусматривающий», «удерживающий», «составленный из» и т. п. следует понимать как открытые, т. е. означающие включение без ограничения. Только переходные фразы «состоящий из» и «по сути состоящий из» должны быть закрытыми или полужакрытыми переходными фразами, соответственно, как изложено в разделе 2111.03 10-го Руководства по проведению патентной экспертизы Патентного ведомства США.

[0051] Применяемую в данном документе в описании и в формуле изобретения фразу «по меньшей мере один» по отношению к перечню из одного или более элементов следует понимать как означающую по меньшей мере один элемент, выбранный из любого одного или более элементов из перечня элементов, но не обязательно включающую по меньшей мере один из абсолютно всех элементов, конкретно перечисленных в перечне элементов, и не исключаящую любые комбинации элементов из перечня элементов. Данное определение также допускает то, что необязательно могут присутствовать элементы, отличные от элементов, конкретно определенными в перечне элементов, к которым относится фраза «по меньшей мере один», независимо от того, связаны ли они или не связаны с данными конкретно определенными элементами. Таким образом, в качестве неограничивающего примера «по меньшей мере один из А и В» (или эквивалентно «по меньшей мере один из А или В», или эквивалентно «по меньшей мере один из А и/или В») может относиться в одном варианте осуществления к по меньшей мере одному, необязательно включая более одного, А без присутствия В (и необязательно включая элементы, отличные от В); в другом варианте осуществления — к по меньшей мере одному, необязательно включая более одного, В без присутствия А (и необязательно включая элементы, отличные от А); в еще одном варианте осуществления — к по меньшей мере одному, необязательно включая более одного, А и по меньшей мере одному, необязательно включая более одного, В (и необязательно включая другие элементы); и т. д. Также следует понимать, что, если в явном виде не указано иное, в любых способах, заявленных в настоящем документе, которые включают более одного этапа или действия, порядок этапов или действий способа не обязательно ограничен порядком, в котором изложены этапы или действия способа.

[0052] Используемые в настоящем документе термины «текущая среда», «газ» или «газообразный» и «пар» или «парообразный» используются в общем смысле и, если контекст не указывает иное, считаются взаимозаменяемыми.

[0053] В методах ALD, в которых газ-прекурсор хемосорбируется на поверхности субстрата, требуется присутствие функциональных групп (например, оксидных соединений) на поверхности субстрата, способных вступать в реакцию с газом-прекурсором для вытеснения лигандов газа-прекурсора. Обычно желательно иметь достаточную плотность сайтов адсорбции (количество поверхностных функциональных групп на единицу площади) на поверхности субстрата, чтобы обеспечить однородное монослойное покрытие субстрата. Например, кремниевая пластина, которую обычно используют в производстве полупроводников, имеет силанольные группы, равномерно и однородно покрывающие поверхность, так что при использовании ALD для нанесения покрытия из оксида металла из-за большого количества поверхностных силанольных групп ожидается насыщение поверхности субстрата кремниевой пластины слоем ALD.

[0054] В случае пористых субстратов на основе углерода, таких как активированный уголь, поверхность является неоднородной, и плотность сайтов этих функциональных групп неоднородна и ожидается, что она будет меньше, чем плотность сайтов адсорбции для обычно используемых субстратов, таких как кремниевые пластины, поэтому хемосорбция прекурсора и частичное окисление в ходе осуществления ALD не ожидаются. Таким образом, для проведения ALD на многих углеродных материалах поверхности таких углеродных материалов должны быть предварительно обработаны для изменения химического состава их поверхности. Например, было продемонстрировано, что ALD можно использовать для покрытия углеродных нанотрубок (CNT), но углеродный материал требует модификации поверхности перед процессом ALD. Функционализацию поверхности CNT часто используют для увеличения стерических затруднений между соседними CNT, чтобы облегчить расслоение и улучшить растворимость. Функционализация поверхности также потенциально создает сайты для ALD. Традиционные примеры модификации поверхности CNT включают использование химических агентов для окисления поверхности, отжиг в плазме или использование нековалентно присоединенных групп, таких как поверхностно-активные вещества, полимеры или ДНК. Другой традиционный способ модификации поверхности включает нанесение металлических зерен на поверхность путем физического осаждения из паровой фазы. Еще одним традиционным методом, используемым для модификации поверхности CNT, является обработка солями диазония для присоединения к их поверхности арильных или алифатических групп. Соли диазония также использовали для функционализации

пористых углеродных материалов, например активированного угля. В патенте США 7,698,191 описано применение химии солей диазония на углеродных материалах для получения органических функциональных групп. Связанная с поверхностью органическая функциональная группа обеспечивает возможность осаждения металла на углеродных материалах посредством процессов ALD. Применение солей диазония является эффективным средством контроля степени и характера функциональности поверхности, однако функциональность, которую можно добавить с помощью этого метода, ограничивается в основном органическими соединениями. Хотя добавление функциональной группы, например, путем обработки солью диазония полезно для расслоения CNT, а также может обеспечить функциональность для ALD, дополнительные стерические затруднения, возникающие при добавлении функциональной группы на пористый субстрат, могут привести к потере объема пор еще до ALD. Этот дополнительный этап обработки также создает дополнительную сложность и снижает атомную эффективность при подготовке субстрата, а также создает дополнительные риски для безопасности процесса, вызванные использованием множества солей диазония. Поэтому было непредвиденно и неожиданно обнаружено, что неоднородный пористый активированный адсорбирующий материал, например активированный уголь, может быть модифицирован оксидом металла с использованием методов ALD без предварительной обработки поверхности для модификации химического состава поверхности или добавления поверхностных функциональных групп. Таким образом, в любом из аспектов или вариантов осуществления в описании представлены процессы и способы, которые помимо активации исключают какой-либо дополнительный этап обработки субстрата, включающий применение активированного адсорбирующего материала для модификации химического состава поверхности или добавления поверхностных функциональных групп.

[0055] В настоящем документе описана структура, которая непредвиденно и неожиданно демонстрирует, что активированные адсорбирующие материалы, такие как активированный уголь, могут служить субстратами для ALD. Методы ALD, в которых газ-прекурсор хемосорбируется на поверхности субстрата, требуют присутствия функциональных групп (т. е. оксидов) на поверхности субстрата, способных вступить в реакцию с газом-прекурсором для вытеснения лиганда. Обычно желательно иметь достаточную плотность сайтов адсорбции на поверхности субстрата, чтобы обеспечить однородное монослойное покрытие субстрата. Однако в случае адсорбирующего материала, такого как активированный уголь, плотность сайтов адсорбции может быть ниже, чем плотность сайтов адсорбции для широко используемых субстратов, таких как кремниевые пластины, используемые в методах ALD в полупроводниковой

промышленности. Поскольку плотность сайтов адсорбции для активированного угля может быть ниже, поверхность субстрата с соединениями металла может быть ненасыщенной, а слой может быть неоднородным. Таким образом, неожиданно и непредвиденно было обнаружено, что адсорбирующий материал, такой как активированный уголь, может быть модифицирован соединениями металла, такими как оксид металла, с использованием методов ALD.

[0056] Таким образом, в любом аспекте или варианте осуществления в настоящем описании предложена структура, содержащая активированный адсорбирующий материал, например пористый активированный адсорбирующий материал, и соединение металла, осажденное на нем. В некоторых аспектах или вариантах осуществления в настоящем описании также представлена структура, содержащая: субстрат, содержащий активированный адсорбирующий материал, например пористый активированный адсорбирующий материал, и соединения металла, нанесенные на него.

[0057] Используемый в настоящем документе термин «субстрат (или материал), содержащий (или включающий) активированный адсорбирующий материал», если контекст не указывает на иное, может означать субстрат или материал, содержащий от 1 до 100 масс. % (например, по меньшей мере около 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99 или 100 масс. %, включая все диапазоны и поддиапазоны между ними) активированного адсорбирующего материала, например пористого активированного адсорбирующего материала, описанного в настоящем документе. Например, если субстрат или материал содержит менее 100 масс. % активированного адсорбирующего материала, остаток до 100 масс. % может включать одну или более добавок, известных в данной области техники, таких как связующее, технологическая добавка и т. п., но не ограничивается ими.

[0058] Когда соединение металла включает оксид титана, структура непредвиденно и неожиданно демонстрирует более высокую каталитическую активность по сравнению с традиционно используемыми наночастицами оксида титана, например, такими, как коммерчески доступные TiO₂ P25 (Evonik).

[0059] В любом из аспектов или вариантов осуществления, описанных в настоящем документе, субстрат структуры содержит активированный адсорбирующий материал. Активированный адсорбирующий материал включает активированный уголь, древесный уголь, цеолиты, глины, пористые полимеры, пены, пористый глинозем, пористый

кремнезем, молекулярные сита, каолин, диоксид титана, диоксид церия или их комбинации. В любом из аспектов или вариантов осуществления, описанных в настоящем документе, активированный адсорбирующий материал представляет собой активированный уголь. Активированный адсорбирующий материал может быть получен из прекурсора активированного адсорбирующего материала. В качестве неограничивающего примера прекурсорами активированного адсорбирующего материала могут быть древесина, древесная пыль, древесная мука, хлопковый пух, торф, уголь, кокосовый орех, бурый уголь, углеводы, нефтяной пек, нефтяной кокс, каменноугольная смола, сердцевины фруктов, фруктовые косточки, скорлупа орехов, сердцевины орехов, опилки, пальма, овощи, такие как рисовая шелуха или солома, синтетический полимер, природный полимер, лигноцеллюлозный материал или их комбинации. Кроме того, активированный адсорбирующий материал может быть получен с использованием различных процессов, включая, но не ограничиваясь перечисленными: химическая активация, термическая активация или их комбинации.

[0060] В любом из аспектов или вариантов осуществления, описанных в настоящем документе, активированный адсорбирующий материал содержит порошок активированного угля. Активированный уголь был обработан, чтобы сделать его высокопористым (то есть имеющим большое количество пор на единицу объема), что дает большую площадь поверхности. В любом из аспектов или вариантов осуществления, описанных в настоящем документе, поверхность активированного адсорбирующего материала субстрата не была модифицирована до осаждения соединения металла с использованием, например, ALD. Используемый в настоящем документе термин «модификация» поверхности активированного адсорбирующего материала исключает процесс активации. Активированный адсорбирующий материал может быть получен с использованием процесса активации. В любом из аспектов или вариантов осуществления, описанных в настоящем документе, активированный адсорбирующий материал представляет собой активированный уголь. Природный уголь (неактивированный уголь) может быть активирован с использованием активирующего агента, включающего по меньшей мере одно из фосфорной кислоты, серной кислоты, борной кислоты, азотной кислоты, оксигенированных кислот, водяного пара, воздуха, пероксидов, гидроксидов щелочных металлов, хлоридов металлов, аммиака, диоксида углерода или их комбинации. Условия активации, включая температуру и давление, находятся в пределах компетенции специалиста в данной области техники с обычным уровнем подготовки. Используемый в настоящем документе термин «модификация» включает реакцию с солями диазония для добавления линкеров арильных или алифатических групп к поверхности, замещенных

функциональными группами. В любом из аспектов или вариантов осуществления, описанных в настоящем документе, поверхность активированного адсорбирующего материала не была модифицирована реакцией с солями диазония для добавления функционализированных арильных или алифатических линкерных групп, связанных с поверхностью.

[0061] В любом из аспектов или вариантов осуществления, описанных в настоящем документе, активированный уголь может быть получен из прекурсора активированного угля. Активированные угли могут быть получены из различных материалов, однако наиболее коммерчески доступные варианты активированного угля получают из торфа, угля, бурого угля, дерева и скорлупы кокосовых орехов. В зависимости от источника уголь может иметь различные размеры пор, зольность, порядок поверхности и/или профили примесей. Уголь на основе кокосовой скорлупы имеет преимущественно микропористый размер пор, тогда как химически активированный уголь на основе древесины имеет преимущественно мезопористый или макропористый размер пор. В предпочтительном варианте осуществления активированный уголь представляет собой порошок активированного угля. В качестве неограничивающего примера прекурсорами активированного угля могут быть древесина, древесная пыль, древесная мука, хлопковый пух, торф, уголь, кокосовый орех, бурый уголь, углеводы, нефтяной пек, нефтяной кокс, каменноугольная смола, сердцевинки фруктов, фруктовые косточки, скорлупа орехов, сердцевинки орехов, опилки, пальма, овощи, такие как рисовая шелуха или солома, синтетический полимер, природный полимер, лигноцеллюлозный материал или их комбинации. Кроме того, активированный уголь может быть получен с использованием различных процессов, включая, но не ограничиваясь перечисленными: химическая активация, термическая активация или их комбинации.

[0062] В любом из аспектов или вариантов осуществления, описанных в настоящем документе, прекурсором активированного угля является древесина. Прекурсор активированного угля может быть активирован путем нагревания прекурсора активированного угля и обработки добавленными окисляющими веществами, такими как экзогенно добавленные активирующие (т. е. окисляющие) вещества, такие как диоксид углерода, кислород, кислоты или перегретый пар. Примеры активированного угля включают NUCHAR® (Ingevity South Carolina, LLC, ЮК, США), который представляет собой химически активированный уголь, полученный из древесины и активированный фосфорной кислотой.

[0063] В целом, чем больше площадь поверхности активированного угля, тем выше его адсорбционная способность. Например, доступная площадь поверхности

активированного угля зависит от объема его пор. Поскольку площадь поверхности на единицу объема уменьшается по мере увеличения размера отдельных пор, большую площадь поверхности обычно максимизируют за счет максимизации количества пор очень малых размеров и/или минимизации количества пор очень больших размеров. Размеры пор определяются в настоящем документе как микропоры (ширина пор $< 2,0$ нм), мезопоры (ширина пор = $2,0-50$ нм) и макропоры (ширина пор > 50 нм и номинально от 50 нм до 100 микрометров). Мезопоры можно дополнительно разделить на мелкие мезопоры (ширина пор = $2,0-5$ нм) и крупные мезопоры (ширина пор = $5-50$ нм).

[0064] Удельная площадь поверхности материала может характеризоваться поверхностью Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Предпочтительно активированный адсорбирующий материал (например, активированный уголь) имеет площадь поверхности БЭТ от около 600 до около 2300 , от около 800 до около 1800 или от около 1000 до около 1600 м² на грамм. Площади поверхности измеряли с помощью физической сорбции азота с использованием метода Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) в соответствии с ISO 9277:2010 в Micromeritics ASAP 2420 (Норкросс, Джорджия). Объемы пор определяли азотно-адсорбционной порометрией с использованием Micromeritics ASAP 2420 (Норкросс, Джорджия). Вкратце, пример/пробы сушили в течение ночи в печи, предварительно установленной на $105-110^{\circ}\text{C}$. Образцы извлекали и выдерживали в закрытой системе до тех пор, пока температура не сравняется с лабораторной. Пробу помещали в пробирку для проб прибора и помещали в прибор Micromeritics ASAP 2420. Пробы дегазировали на месте перед началом испытания. Дегазацию пробы проводили при 250°C под вакуумом 2 мкм ртутного столба. Объемы пор рассчитывали по кривой изотермы P/P₀ с использованием программы SAIEUS. Коэффициент неидеальности составлял $0,0000620$. Коэффициент преобразования плотности составлял $0,0015468$. Диаметр твердой сферы составлял $3,860$ Å. Площадь молекулярного сечения составляла $0,162$ нм². Целевые относительные давления (в мм рт. ст.) для изотермы были следующими: $0,002$, $0,005$, $0,01$, $0,0125$, $0,0250$, $0,050$, $0,075$, $0,1$, $0,1125$, $0,125$, $0,150$, $0,175$, $0,20$, $0,25$, $0,30$, $0,40$, $0,45$, $0,50$, $0,55$, $0,60$, $0,65$, $0,70$, $0,75$, $0,80$, $0,85$, $0,90$ и $0,95$. При низком давлении оборудование устанавливали в «режим постепенного увеличения дозы при низком давлении», который дает указание прибору записывать данные на основе возрастающих доз в количестве $20,0000$ см³/г STP. Фактические точки регистрировали в пределах допустимого абсолютного или относительного давления 5 мм рт. ст. или 5% , соответственно, в зависимости от того, что было более строгим. Время между последовательными показаниями давления во время уравнивания составляло 20 с. Когда ΔP между показаниями составляло $<0,001\%$, данные записывали, а P устанавливали на следующую точку. Минимальная временная

задержка между регистрацией данных составляла 600 секунд. Данные изотермы адсорбции азота анализировали с помощью программы SAIEUS. Поле Max — максимум диапазона размеров пор изменено на 500. На графике L-образной кривой значение λ устанавливали путем прокрутки полосы для определения точки касания на кривой. Математическая модель для обработки данных изотермы, собранных прибором Micromeritics для определения распределения пор по размерам, описывается как теория функционала нелокальной плотности (NLDFT). Эта модель, по-видимому, сводит к минимуму ошибку, связанную с диапазоном низких давлений (соответствующим малым порам), отмеченным в J. Phys. Chem., 2009, 113, 19382-19385 авторами J. Jagiello и J. P. Olivier.

[0065] Как обсуждалось ранее, в любом из аспектов или вариантов осуществления, описанных в настоящем документе, помимо активации, активированный адсорбирующий материал дополнительно не модифицируют. Модификация поверхности субстрата может вводить дополнительные поверхностные функциональные группы, так что будет присутствовать увеличенное количество функциональных групп, которые ковалентно присоединены к адсорбирующему материалу и способны связывать соединения металла. В альтернативном варианте модификация поверхности субстрата может включать покрытие из материала (например, поверхностно-активного вещества), способного связывать соединение металла. Следовательно, модификация поверхности субстрата может увеличить плотность сайтов адсорбции на поверхности. Поверхность активированного адсорбирующего материала, поверхность которого не была дополнительно модифицирована после активации, может иметь более низкую плотность сайтов адсорбции, чем поверхность активированного адсорбирующего материала, которая подверглась дополнительной модификации поверхности после активации. Отношения гетероатомов, таких как кислород, азот и фосфор, к углероду могут быть пропорциональны плотности сайтов адсорбции на поверхности активированного адсорбирующего материала.

[0066] Одним из методов измерения плотности сайтов адсорбции является поверхностный элементный анализ. Методы анализа поверхности могут предоставить информацию о химическом составе поверхности материала в зависимости от используемого аналитического метода. Плотность элементов (например, O, N и P) можно измерить, например, с помощью титрования Бема или электронной Оже-спектроскопии (AES).

[0067] Другим методом измерения плотности сайтов адсорбции является элементный анализ в объеме в пределах заданной глубины отбора проб с поверхности. Рентгеноэлектронная спектроскопия (XPS) может использоваться при глубине отбора

пробы, меньшей или равной около 5 нм, или меньшей или равной около 4 нм, или меньшей или равной около 3 нм, или меньшей или равной около 2 нм, или меньшей или равной около 1 нм. XPS проводили для получения концентраций углерода, хлора, фтора, натрия, азота, кислорода, фосфора, титана и палладия путем распыления порошка пробы на двухстороннюю липкую ленту и удаления избытка перед введением в вакуумную камеру. Данные получали от области исследования, имеющей диаметр приблизительно 1 мм, с использованием монохроматического источника рентгеновского излучения Al K α и угла выхода, равного 65°. С каждой пробы получали сканы энергетической визуализации с низким разрешением для определения того, какие элементы присутствуют. Концентрации атомов этих элементов и их локальные химические состояния определяли по мультиплексным сканам высокого разрешения по энергии.

[0068] В любом из аспектов или вариантов, описанных в настоящем документе, отношение кислорода к углероду в объеме при глубине отбора пробы, меньшей или равной около 5 нм, меньше или равно около 0,25, меньше или равно около 0,20, меньше или равно около 0,15, меньше или равно около 0,10, меньше или равно около 0,09, меньше или равно около 0,08, меньше или равно около 0,07, меньше или равно около 0,06, меньше или равно около 0,05, составляет от около 0,01 до около 0,25, от около 0,01 до около 0,25, от около 0,01 до около 0,20, от около 0,01 до около 0,15, или от около 0,01 до около 0,10, включая все перекрывающиеся диапазоны, промежуточные диапазоны и значения между ними.

[0069] В любом из аспектов или вариантов, описанных в настоящем документе, отношение фосфора к углероду в объеме при глубине отбора пробы, меньшей или равной около 5 нм, меньше или равно около 0,10, около 0,09, около 0,08, около 0,07, около 0,06, около 0,05, включая все перекрывающиеся диапазоны, промежуточные диапазоны и значения между ними.

[0070] В любом из аспектов или вариантов, описанных в настоящем документе, отношение азота к углероду в объеме при глубине отбора пробы, меньшей или равной около 5 нм, меньше или равно около 0,10, около 0,09, около 0,08, около 0,07, около 0,06 или около 0,05, включая все перекрывающиеся диапазоны, промежуточные диапазоны и значения между ними.

[0071] В настоящем документе «отношение кислорода к углероду поверхности» относится к отношению атомов углерода поверхности, которые присоединены к атомам кислорода, к общему числу атомов углерода поверхности. Общее число атомов углерода поверхности включает несвязанные атомы углерода поверхности, атомы углерода, присоединенные к кислороду, и атомы углерода, присоединенные к другим элементам или группам. В любом из аспектов или вариантов, описанных в настоящем документе,

отношение кислорода к углероду поверхности составляет менее около 1,0, менее около 0,95, менее около 0,90, менее около 0,85, менее около 0,80, менее около 0,75, менее около 0,70, менее около 0,65, менее около 0,60, менее около 0,55, менее около 0,50, менее около 0,45, менее около 0,40, менее около 0,35, менее около 0,30, менее около 0,25, менее около 0,20, менее около 0,15, менее около 0,10, от около 0,01 до менее около 1,0, от около 0,10 до менее около 1,0, от около 0,05 до менее около 1,0,, от около 0,01 до около 0,95, от около 0,01 до около 0,90, от около 0,01 до около 0,85, от около 0,01 до около 0,80, от около 0,01 до около 0,75, от около 0,01 до около 0,70, от около 0,01 до около 0,65, от около 0,01 до около 0,60, от около 0,01 до около 0,55, от около 0,01 до около 0,50, от около 0,01 до около 0,45, от около 0,01 до около 0,40, от около 0,01 до около 0,35, от около 0,01 до около 0,30, от около 0,01 до около 0,25, от около 0,01 до около 0,20, включая все перекрывающиеся диапазоны, промежуточные диапазоны и значения между ними.

[0072] В настоящем документе «отношение фосфора к углероду поверхности» относится к отношению атомов углерода поверхности, которые присоединены к атому фосфора, к общему числу атомов углерода поверхности. Общее число атомов углерода поверхности включает несвязанные атомы углерода поверхности, атомы углерода, присоединенные к фосфору, и атомы углерода, присоединенные к другим элементам или группам. Подразумевается, что фосфор поверхности может быть присоединен к углероду поверхности гетероатомным линкером (например, кислородом). Фосфор поверхности может существовать в окисленном состоянии и неокисленном состоянии. В любом из аспектов или вариантов, описанных в настоящем документе, отношение фосфора к углероду поверхности меньше или равно около 0,33, около 0,30, около 0,25, около 0,20, около 0,15 или около 0,10, включая все перекрывающиеся диапазоны, промежуточные диапазоны и значения между ними.

[0073] В настоящем документе «отношение азота к углероду поверхности» относится к отношению атомов углерода поверхности, которые присоединены к атомам азота, к общему числу атомов углерода поверхности. Общее число атомов углерода поверхности включает несвязанные атомы углерода поверхности, атомы углерода, присоединенные к азоту, и атомы углерода, присоединенные к другим элементам или группам. В любом из аспектов или вариантов, описанных в настоящем документе, отношение азота к углероду поверхности меньше или равно около 0,50, около 0,45, около 0,40, около 0,35, около 0,30, около 0,25, около 0,20 или около 0,10, включая все перекрывающиеся диапазоны, промежуточные диапазоны и значения между ними.

[0074] В настоящем документе «отношение кислорода окисленного фосфора к фосфору поверхности» относится к отношению атомов фосфора поверхности, которые

были окислены, к общему количеству атомов фосфора поверхности. Общее число атомов фосфора поверхности включает окисленные и неокисленные атомы фосфора. В любом из аспектов или вариантов, описанных в настоящем документе, отношение кислорода окисленного фосфора к фосфору поверхности составляет менее около 1,0, менее около 0,95, менее около 0,90, менее около 0,85, менее около 0,80, менее около 0,75, менее около 0,70, менее около 0,65, менее около 0,60, менее около 0,55, менее около 0,50, менее около 0,45, менее около 0,40, менее около 0,35, менее около 0,30, менее около 0,25, менее около 0,20, менее около 0,15, менее около 0,10, от около 0,01 до менее около 1,0, от около 0,10 до менее около 1,0, от около 0,05 до менее около 1,0, от около 0,01 до около 0,95, от около 0,01 до около 0,90, от около 0,01 до около 0,85, от около 0,01 до около 0,80, от около 0,01 до около 0,75, от около 0,01 до около 0,70, от около 0,01 до около 0,65, от около 0,01 до около 0,60, от около 0,01 до около 0,55, от около 0,01 до около 0,50, от около 0,01 до около 0,45, от около 0,01 до около 0,40, от около 0,01 до около 0,35, от около 0,01 до около 0,30, от около 0,01 до около 0,25, от около 0,01 до около 0,20, включая все перекрывающиеся диапазоны, промежуточные диапазоны и значения между ними.

[0075] Структура включает соединение металла, нанесенное на субстрат, содержащий активированный адсорбирующий материал. Соединение металла может быть получено из прекурсора соединения металла. Прекурсор соединения металла может включать по меньшей мере один металл и по меньшей мере один лиганд. Прекурсор соединения металла может включать по меньшей мере один металл и по меньшей мере один лиганд, который может быть вытеснен, и при этом указанный металл может образовать связь с функциональной группой на поверхности активированного адсорбирующего материала. Соединение металла может включать один или множество металлов. Соединение металла может включать металлы, такие как: Li, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Ce, V, Nb, Ta, Pr, Cr, Mo, W, Nd, Mn, Fe, Ru, Sm, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Gd, Cu, Ag, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Si, Sn, Pb, P, Sb и Bi; оксиды металлов, такие как оксид титана, оксид меди, оксид церия, оксид фосфора, оксид гафния, оксид алюминия, оксид циркония, оксид цинка, оксид кремния, оксид тантала, оксид тантала и оксид ванадия; перовскиты, например, имеющие формулу ABO_3 , такие как $CaTiO_3$; фосфаты оксидов металлов или фосфаты металлов, такие как оксид ванадия-фосфора (VPO), $FePO_4$ и кремнефосфорная кислота; оксиды различных металлов, такие как молибдаты, вольфраматы, антимонаты и ванадаты; благородные металлы и соединения благородных металлов, такие как Ru, Pt, Pd, PdO; сульфиды металлов, нитриды металлов, фосфиды металлов, металлоорганические соединения, такие как металлалкилы, циклопентадиенильные соединения и металлоцены (например, $Al(CH_3)_3$, $MeCpPtMe_3$,

ферроцены) или любые комбинации указанных веществ. В любом из аспектов или вариантов осуществления, описанных в настоящем документе, прекурсор металла включает гексафторацетилацетонат палладия или бис-(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионато)палладий (II).

[0076] Соединение металла, осажденное на поверхности активированного адсорбирующего вещества, может иметь форму слоя или покрытия. Используемые в настоящем документе термины «пленка», «слой» и «покрытие» применяются как для неполных пленок, слоев и покрытий (не покрывающих всю поверхность, не непрерывных или неоднородных), так и для полных пленок, слоев и покрытий (например, непрерывных). Слой, содержащий соединение металла, может быть нанесен непосредственно на поверхность субстрата без промежуточных слоев. Структура может включать единственный слой или множество слоев. В любом из аспектов или вариантов осуществления, описанных в настоящем документе, указанная структура включает от 0 до 10 слоев, от 1 до 10 слоев, от 0 до 5 слоев, от 1 до 5 слоев, от 2 до 10 слоев, от 2 до 8 слоев, от 2 до 5 слоев или от 2 до 4 слоев.

[0077] Указанная структура может включать от приблизительно 0,1 до приблизительно 50 масс. % или от приблизительно 0,5 до приблизительно 50 масс. % металла или соединения металла в расчете на общую массу структуры. Указанная структура может включать от приблизительно 0,5 до приблизительно 45 масс. %, от приблизительно 0,5 до приблизительно 40 масс. %, от приблизительно 0,5 до приблизительно 35 масс. %, от приблизительно 0,5 до приблизительно 30 масс. %, от приблизительно 0,5 до приблизительно 25 масс. %, от приблизительно 0,5 до приблизительно 20 масс. %, от приблизительно 0,5 до приблизительно 15 масс. %, от приблизительно 0,5 до приблизительно 10 масс. %, от приблизительно 0,5 до приблизительно 5 масс. % металла или соединения металла в расчете на общую массу структуры. В любом из аспектов или вариантов осуществления, описанных в настоящем документе, если указанная структура содержит в качестве соединения металла оксид титана (IV), указанная структура включает от приблизительно 0,5 до приблизительно 50 масс. % титана в расчете на общую массу структуры.

[0078] Указанная структура не ограничена никаким применением. Неограничивающие примеры применений структур, описанных в настоящем документе, включают катализ, фильтрацию, антимикробное, противогрибковое применение, фотоэлектрические приложения, противогрибковое применение хемисорбцию, ткани, керамику, биотехнологии, биомедицинское применение, топливные элементы, полупроводники, микроэлектронику, оптику и газохранилища.

[0079] В дополнительном аспекте описана структура, полученная способом осаждения атомных слоев (ALD) в соответствии этапами, включающими: (а) обеспечение субстрата, содержащего активированный адсорбирующий материал, например пористый активированный адсорбирующий материал, например активированный уголь, в реакторе; (b) проведение или выполнение по меньшей мере одного цикла осаждения атомных слоев с осаждением соединения металла, например оксида металла, причем указанный по меньшей мере один цикл осаждения атомных слоев включает: (i) введение первого газа-прекурсора в реактор с обеспечением прекурсора соединения металла, осажденного на поверхности активированного адсорбирующего вещества; и (ii) введение в реактор второго газа-прекурсора с получением указанной структуры. В любом аспекте или варианте осуществления этап (b) повторяют от 2 до около 10 раз.

[0080] В любом из аспектов или вариантов осуществления, описанных в настоящем документе, структура, полученная осаждением атомных слоев (ALD), является пористой и покрыта металлом.

[0081] Первый газ-прекурсор может содержать по меньшей мере один металл и по меньшей мере один лиганд. Указанный по меньшей мере один лиганд может быть вытеснен поверхностной функциональной группой активированного адсорбирующего материала. Указанный по меньшей мере один лиганд может быть вытеснен атомом из второго газа-прекурсора (например, O, H). В любом из аспектов или вариантов осуществления, описанных в настоящем документе, первый газ-прекурсор содержит галогенид металла, оксогалогенид металла, алкоксид металла, металлорганическое соединение, такое как, например, алкил-металлические соединения (например, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$), алкен-металлические соединения, алкин-металлические соединения, циклопентадиенильные соединения (например, MeCrPtMe_3), металлоцены (например, ферроцен), гексафторацетилацетонат или их комбинацию. В любом из аспектов или вариантов осуществления, описанных в настоящем документе, первый газ-прекурсор содержит хлорид титана, оксихлорид титана, алкоксид титана или их комбинацию. В любом из аспектов или вариантов осуществления, описанных в настоящем документе, первый газ-прекурсор содержит гексафторацетилацетонат.

[0082] Второй газ-прекурсор способен вытеснять указанный по меньшей мере один лиганд прекурсора соединения металла, осажденного на поверхности активированного адсорбирующего материала (например, в результате окисления, восстановления). Второй газ-прекурсор может содержать азотосодержащий газ-прекурсор, например, аммиак, 1,1-диметилгидразин, трет-бутиламин или аллиламин, серосодержащий газ-прекурсор, такой как сернистый водород, кислородосодержащий газ-прекурсор, такой как H_2O , H_2O_2 , O_2 , O_3

или спирт, фосфоросодержащий газ-прекурсор, например фосфин или $P(O)OMe_3$, водородосодержащий газ, такой как газообразный водород, формалин, или их комбинацию. В любом из аспектов или вариантов осуществления, описанных в настоящем документе, второй газ-прекурсор может вытеснять указанный по меньшей мере один лиганд галогенида металла, оксигалогенида металла, алкоксида металла или их комбинации. В одном из примеров вариантов осуществления второй прекурсор может вытеснять указанный по меньшей мере один галоген галогенида металла. Второй газ-прекурсор может включать окислитель. Второй газ-прекурсор может включать восстановитель. В любом из аспектов или вариантов осуществления, описанных в настоящем документе, второй газ-прекурсор включает H_2O , H_2O_2 , O_2 , O_3 , N_2O , NO , NO_2 , NH_3 , аммиак, 1,1-диметилгидразин, трет-бутиламин или аллиламин, спирт, PH_3 , $P(O)OMe_3$, сернистый водород, H_2 , окружающий воздух, формалин или их комбинацию.

[0083] В любом из аспектов или вариантов осуществления, описанных в настоящем документе, первый газ-прекурсор включает гексафторацетилацетонат палладия, а второй газ-прекурсор включает формалин. В любом из аспектов или вариантов осуществления, описанных в настоящем документе, первый газ-прекурсор включает бис-(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионато) палладий (II), а второй газ-прекурсор включает окружающий воздух.

[0084] В описываемом способе этап b можно осуществлять по меньшей мере два раза или от 2 до 4 раз.

[0085] Указанные способы обычно выполняют при давлении вакуума. Давление вакуума выбирают таким образом, чтобы первый газ-прекурсор находился в твердом или жидком состоянии (не испарялся существенно) при комнатной температуре. Первый прекурсор может быть нагрет с получением первого газа-прекурсора. Второй прекурсор может быть нагрет с получением второго газа-прекурсора. В другом варианте осуществления вторым газом-прекурсором является окружающий воздух. Реактор может быть открыт для обеспечения воздействия на прекурсор соединения металла окружающего воздуха для окисления прекурсора соединения металла до соединения металла. Способ может включать комбинацию описанного выше.

[0086] Способы могут включать введение дополнительного второго газа-прекурсора, отличающегося от второго газа-прекурсора, вводимого на этапе (b)(ii) раскрытых способов. Дополнительный второй газ-прекурсор может использоваться для превращения функциональной группы, соединенной с металлом соединения металла, в другую функциональную группу.

[0087] Способы могут включать также этап продувки после этапа (b)(i), на котором вводят первый газ-прекурсор, или после этапа (b)(ii), на котором вводят второй газ, или их комбинацию. Продувку можно осуществлять с использованием вакуума, инертного газа или их комбинации. Этап продувки позволяет удалять непрореагировавшие газы-прекурсоры и побочные продукты реакции первого газа-прекурсора с активированным адсорбирующим материалом и/или реакции второго газа-прекурсора с прекурсором соединения металла, осажденным на поверхности активированного адсорбирующего материала.

[0088] В любом из аспектов или вариантов осуществления, описанных в настоящем документе, способ получения модифицированного активированного адсорбирующего материала включает этапы: (a) обеспечения активированного угля в реакторе; (b) проведение по меньшей мере одного цикла осаждения атомных слоев, причем указанное проведение по меньшей мере одного цикла осаждения атомных слоев включает: (i) введение газа $TiCl_4$ в реактор; и (ii) введение водяного пара в реактор с получением модифицированного оксидом титана активированного угля.

[0089] Порошок активированного угля, модифицированного оксидом титана, обладает каталитической активностью, превосходящей AEROXIDE® P25 TiO_2 (коммерчески поставляемого компанией Evonik, Ханау-Вольфганг, Германия), определяемой по спектру термопрограммируемой десорбции (TPD) 2-пропанола. Дополнительные подробности можно найти в источнике Yi Y. Wu, Harold H. Kung, Probing properties of the interfacial perimeter sites in $TiO_x/Au/SiO_2$ with 2-propanol decomposition, Applied Catalysis A: General, Volume 548, 2017, стр. 150-163, который включен в настоящий документ посредством ссылки.

[0090] TPD 2-пропанола широко используется для оценки качества оксидных поверхностей. Неоднократно показано, что 2-пропанол диспропорционирует на оксидных поверхностях как в результате гидрогенирования до ацетона, так и дегидратирования до пропилена. Каталитическую активность осажденного TiO_2 исследовали путем сравнения выхода ацетона и пропилена с аналогичными показателями для P25.

[0091] В любом из аспектов или вариантов осуществления устройство для осаждения атомных слоев содержит вакуумную распределительную систему, резервуары для каждого из первого прекурсора, второго прекурсора и активированного угля, вакуумный насос, холодную ловушку, по меньшей мере один источник нагрева и контроллер нагрева. Вакуумная распределительная система включает в себя линии с клапанами, соединенные с распределительной системой для первого газа-прекурсора, второго газа-прекурсора и субстрата из активированного угля; резервуары для каждого из

первого прекурсора, второго прекурсора и субстрата из активированного угля, каждый из которых соединен с соответствующей линией распределительной системы. Указанная распределительная система с резервуарами может быть нагрета для эффективного переноса газов-прекурсоров к активированному углю.

[0092] В любом из аспектов или вариантов осуществления способ осаждения атомных слоев может быть выполнен в устройстве, подходящем для периодического режима, полу-непрерывного режима, непрерывного режима или их комбинации. В любом из аспектов или вариантов осуществления, описанных в настоящем документе, устройство включает реактор с псевдооживленным слоем. Следует понимать, что указанные структуры могут быть получены с использованием любого из известных специалистам в данной области устройств.

Примеры

[0093] Во всех случаях, кроме отдельно оговоренных, количество каждого компонента выражается в массовых процентах (масс. %) в расчете на общую массу композиции.

[0094] Отношение азота к углероду, фосфора к углероду и кислорода к углероду в объеме могут быть измерены с использованием энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС, EDS). Спектры ЭДС были предоставлены компанией Elemental Analysis, Inc (Лексингтон, Кентукки). Каждую пробу фиксировали на углеродной ленте. Спектры получали с использованием энергодисперсионного спектрометра Oxford X-Max 80 в трех различных местах каждой из анализируемых проб. Спектры получали при 500- и 1000-кратных увеличениях с напряжением возбуждения 30 кВ. Поверхностная плотность кислорода может быть измерена с помощью титрования Бэма, Оже-электронной спектроскопии (ОЭС, AES), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, XPS) или рассеяния ионов низкой энергии (РИНЭ, LEIS). Нанесение металла может быть измерено с помощью Оже-электронной спектроскопии (ОЭС, AES), атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС, AAS), энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС, EDS), спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСПС, ICP), LEIS или XPS.

[0095] Пример 1. ALD для TiO₂ на порошке активированного угля и определение каталитических характеристик

[0096] В Примере 1 описано ALD для TiO₂ на порошке активированного угля и приведено сравнение с характеристиками порошка TiO₂. В качестве порошка активированного угля использовали RGC (эластичный графитированный углерод) NUCHAR[®] (Ingevity South Carolina, LLC, Н. Чарльстон, ЮК, США) с d₅₀ 18,3 микрон. В

качестве порошка TiO_2 использовали AEROXIDE® P25 (Evonik, Ханану-Вольфганг, Германия) с d50 2,95 микрон. Использовали устройство для ALD, сконструированное в соответствии с ФИГ. 1. Устройство содержало вакуумную распределительную систему, холодную ловушку (104), вакуумный насос (105) и три линии подачи с клапанными управляющими устройствами (107, 108, 109). Три линии подачи были подсоединены к баллонам (101, 102, и 103) для прекурсоров реакции: активированного угля, TiCl_4 (хлорида титана(IV) 99,9% от Sigma Aldrich) и окислителя (вода). Распределительная система была покрыта нагревательной лентой, так что ее температура составляла 200°C . Активированный уголь (2 г) помещали в баллон, баллон соединяли с вакуумной распределительной системой и подвергали откачке активированный уголь при 150°C в течение 2 ч при давлении вакуума около 10^{-3} торр с целью удаления загрязняющих примесей, чтобы осаждение TiCl_4 и частичное окисление на активных сайтах проходило без ингибирования. Например, если на поверхности остается H_2O , TiCl_4 с большей вероятностью будет окисляться/осаждаться в избытке (CVD) и не будет присоединяться к поверхности. Баллону давали остыть до комнатной температуры, извлекали из вакуума и взвешивали, чтобы определить потерю массы. Баллон подсоединяли к распределительной системе и проводили откачку в течение ночи при комнатной температуре. TiCl_4 (5 мл) добавляли в сосуд, соединенный с распределительной системой. Паровое пространство в сосуде откачивали три раза, давая содержимому сосуда прийти в равновесие между вакуумными импульсами. Пар TiCl_4 (нагретый при 80°C) вводили в реакционный баллон, содержащий активированный уголь, при температуре 150°C открывая клапаны 108, 109 и 110, так что вакуум составлял менее 50 мторр. Клапан 110 закрывали через 5 секунд. Через 2 ч клапан 108 закрывали, а клапан 110 медленно открывали снова. Реакционный баллон откачивали в течение 2 ч. Распределительную систему отсоединяли от вакуума, так что она становилась открыта для воздуха. Сосуд, содержащий воду, нагревали до 60°C и открывали клапаны 107, 109 и 110, в результате чего влажный воздух мог проходить над или через реакционный баллон. Через 2 часа нагрев прекращали и оставляли распределительную систему открытой для воздуха на ночь. Процесс повторяли еще 3 раза.

[0097] На ФИГ. 2 показаны результаты гравиметрического анализа порошка активированного угля, модифицированного оксидом титана, после 1–4 циклов ALD.

[0098] На ФИГ. 3А-3D показан масс. % TiO_2 для порошка активированного угля, модифицированного оксидом титана, после 0–4 циклов ALD.

[0099] ФИГ. 4А-4D представляют собой полученные с использованием СЭМ (сканирующей электронной микроскопии) изображения порошка активированного угля, модифицированного оксидом титана, после 0–4 циклов ALD.

[0100] На ФИГ. 5 показана скорость нарастания TiO_2 на протяжении 4 циклов ALD для порошка активированного угля, модифицированного оксидом титана.

[0101] Исследование характеристик TiO_2 -модифицированного RGC с использованием термопрограммируемой десорбции.

[0102] Для определения каталитических характеристик проб TiO_2 -модифицированного RGC были разработаны собственные методика и установка для термопрограммируемой десорбции (TPD). Установка для TPD состояла из хроматографа GC-MS (газовый хроматограф с масс-спектрометрическим детектором) (Shimadzu GCMS-QP2010S), соединенного с выпускным отверстием термогравиметрического анализатора (Perkin Elmer TGA 8000). Колонка GC-MS была оснащена обходным каналом для впуска отходящих газов непосредственно в GC-MS для анализа продуктов термогравиметрического анализатора в реальном времени. Пробы загружали в TGA и насыщали 2-пропанолом. Насыщенные 2-пропанолом пробы держали в потоке N_2 при скорости 20 мл/мин при 25°C в течение 30 минут, чтобы удалить избыток 2-пропанола. Пробы нагревали со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ при одновременном контроле продуктов десорбции с помощью GC-MS.

[0103] С помощью методики, описанной выше, определяли характеристики TiO_2 -модифицированного RGC и коммерчески доступного P25 TiO_2 . Спектры термопрограммируемой десорбции (спектры TPD) 2-пропанола для каждой пробы приведены на ФИГ. 6А-6С. Пики десорбции интегрировали для количественной оценки выходов продуктов. Продукты десорбции идентифицировали по их характеристическим паттернам фрагментации. Выходы продуктов количественно оценивали с учетом факторов чувствительности масс-спектрометра. Характеристические массы (m/z), использованные для количественной оценки продукта термопрограммируемой десорбции 2-пропанола, составляли: 45 (2-пропанол), 18 (H_2O) и 41 (пропилен). Сравнение спектров продуктов термопрограммируемой десорбции 2-пропанола приведено на ФИГ. 7А-7В. Выход ацетона и пропилена в методах TPD обобщены в Таблице 1, они продемонстрировали превосходство рабочих характеристик TiO_2 -модифицированного RGC после 4 раундов ALD.

[00011] Таблица 1

Проба	Выход ацетона (%)	Выход пропилена (%)
RGC	0	0
RGC после 2 циклов ALD (TiO_2)	0,4	0,8
RGC после 4 циклов ALD (TiO_2)	8,1	1,1
P25 TiO_2	2,9	0,2

[0104] **Пример 2. ALD TiO₂ на гранулированном активированном угле**

[0105] В примере 2 описано ALD TiO₂ на нескольких видах активированного угля и графите. Все виды активированного угля и графит отбирали по размеру частиц 20x60 меш. Виды активированного угля включали химически активированные древесные угли NUCHAR[®] (Ingevity South Carolina LLC, Норт-Чарльстон, ЮК, США). Использовали следующие виды угля: NUCHAR[®] RGC, NUCHAR[®] AquaGuard (AG), NUCHAR[®] BAX 1500 и NUCHAR[®] WV-A 1100. Также использовали термически активированные, кокосовые угли (20x50 меш, промытые кислотой, 85–90 СТС (Carbon Activated Corp, Комптон, Калифорния, США) и графит (SAG20 (MTI Corporation, Ричмонд, Калифорния, США)). Для испытаний с окисленными образцами и графит, и RGC окисляли, помещая соответствующую пробу в лабораторный стакан, содержащий 70% азотную кислоту (Sigma-Aldrich). Отношение угля к азотной кислоте составляло 1:10. Лабораторный стакан с кислотой и углем нагревали до 80°C, а затем встряхивали в течение 3 часов. Уголь отделяли от кислоты методом вакуумной фильтрации. Отфильтрованный уголь промывали дистиллированной водой до достижения pH >5. Затем уголь помещали в печь при 110°C и держали в течение ночи. В Таблице 2 приведена площадь поверхности БЭТ и объем пор для каждого вида угля. До того, как подвергнуть угли ALD, их исследовали методом рентгеноэлектронной спектроскопии XPS на содержание С, О, N и Р, соответствующие результаты показаны на ФИГ. 10 и обобщены в Таблице 3. На ФИГ. 9А-9С показаны полученные с использованием СЭМ снимки необработанных WV-A1100 (ФИГ. 9А), BAX1500 (ФИГ. 9В) и графита (ФИГ. 9С).

Таблица 2.

Проба	Площадь поверхности, определенная методом БЭТ (м ² /г)	Объем пор до 320 Å (см ³ /г)
RGC	1573	1,12
WV-A1100	1678	1,14
Окисленный RGC	1415	1,07
AquaGuard	1716	1,34
BAX1500	1898	1,11
Кокос	1405	0,64
Графит	Н. О.	Н. О.

*Н. О. = не определялось

Таблица 3

Результаты XPS (атомный %)								
Элемент	Aqua-Guard	BAH 1500	Окисленный графит	Графит	Окисленный RGC	RGC	WVA 1100	Кокос
Углерод	94,6	89,5	95,6	96,2	85,3	97,1	93,7	95,5
Кислород	2,8	10	4,4	3,8	13,5	2,9	5,8	4,5
Азот	2,6	Н. О.	Н. О.	Н. О.	1,2	Н. О.	Н. О.	Н. О.
Фосфористый	Н. О.	0,5	Н. О.	Н. О.	Н. О.	Н. О.	0,5	Н. О.

[0106] Использовали устройство для ALD, сконструированное в соответствии с ФИГ. 8. Устройство включало подогреваемые линии питания с клапанными управляющими приспособлениями, подключенные к вакуумному насосу. Для генерирования влажного воздуха, входную линию подключали к парогенератору, который подсоединяли к шприцу, наполненному водой. Воздух вводили в нагреваемую соединительную линию. Как показано на ФИГ 8, $TiCl_4$ находился в одной колонке, а уголь находился в другой колонке. Перед осаждением содержимое устройства подвергали откачке в течение ночи при давлении вакуума 10^{-3} торр при комнатной температуре, с закрытым клапаном 906 и открытыми клапанами 908 и 909. Соединительные линии нагревали до $200^\circ C$, колонку с $TiCl_4$ и колонку с углем нагревали до $80^\circ C$ и $150^\circ C$, соответственно. Для осаждения $TiCl_4$ на угле клапан 909 был закрыт, а клапаны 907 и 908 были открыты в течение 2 часов. Через 2 ч клапан 907 закрывали, а клапан 909 медленно открывали снова. Содержимое устройства подвергали откачке в течение 2 ч. Затем клапан 906 открывали, так что влажный воздух мог проходить через колонку с углем. Через 2 часа нагрев прекращали и оставляли распределительную систему открытой для воздуха на ночь. Процесс повторяли еще раз, но его можно повторять 2–4 раза.

[0107] После двух циклов ALD с TiO_2 рассчитывали оценочное покрытие поверхности, предполагая однослойное покрытие по формуле ниже. (например, ρ и a).

$$\% \text{Покрытие} = \frac{Wt\% TiO_2}{\rho_{TiO_2} * a} * \frac{1}{\text{П. П. угля.}}$$

[0108] Где ρ_{TiO_2} — объемная плотность (m^3/g) of TiO_2 , S.A. (Surface Area — площадь поверхности) угля — площадь поверхности БЭТ (m^2/g), a — это характеристическая длина элементарной ячейки TiO_2 (параметр кристаллической решетки, м).

[0109] На ФИГ. 11 показано сравнение оценки покрытия поверхности для кокосового, окисленного RGC, RGC, WVA1100, AquaGuard (AG) и графита после различного числа циклов ALD. Для оценок, представленных на фигуре, предполагали, что TiO_2 осаждается в фазе рутила. Эта фигура показывает, что скорость ALD с TiO_2 была максимальной для кокосового угля, а далее в следующем порядке: кокосовый > окисленный RGC, Aquaguard, WV-A 1100 RGC > графит. Дополнительно окисление поверхности улучшало скорость осаждения TiO_2 (сравнение окисленного RGC с RGC).

[0110] На ФИГ. 12А-12С показаны полученные с помощью СЭМ изображения и XRD окисленного RGC, AG и графита после двух циклов ALD с TiO_2 . Окисленный RGC имел большее содержание TiO_2 по сравнению с AG (неокисленным). Графит имел очень низкий показатель включения TiO_2 .

[0111] На ФИГ. 13 показан XPS-спектр WV-A 1100 до и после ALD с TiO_2 . Необработанный материал соответствует нижней линии, материал после одного цикла ALD соответствует средней линии, а материал после двух циклов ALD соответствует верхней линии.

[0112] На ФИГ. 14 показаны XPS-спектры кокосового угля, 1100 и RGC, каждый после двух циклов ALD с TiO_2 . RGC после двух циклов ALD соответствует нижней линии, 1100 после двух циклов ALD соответствует следующей линии выше, а кокосовый уголь после двух циклов ALD представлен верхней линией. Пик $\text{O}1s$ соответствует оксиду металла. Пики $\text{Ti}(2p)$ на $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ соответствуют хорошо окисленному атому Ti (образование TiO_2).

[0113] На ФИГ. 15 показаны результаты анализа бутана в изотермических условиях для WVA1100 до и после ALD с TiO_2 . На ФИГ. 15А показаны результаты анализа в изотермических условиях, основанные на суммарной массе образцов. Необработанный материал соответствует верхней линии, материал после одного цикла ALD соответствует средней линии, а материал после двух циклов ALD соответствует нижней линии. После нормировки по массе угля имеется существенное перекрытие графиков необработанного материала, материала после одного цикла и материала после двух циклов, как показано на ФИГ. 15В.

[0114] **Пример 3. Определение характеристик TiO_2 -модифицированного гранулированного угля с использованием термопрограммируемой десорбции (TPD).**

[0115] Для испытания каталитической активности проб TiO_2 -модифицированного угля были разработаны собственные методика и установка. Установка TPD включала хроматограф GC-MS (SHIMADZU GCMS-QP2010S), соединенный с выпускным отверстием термогравиметрического анализатора (PERKIN ELMER TGA 8000). Колонка

GC-MS была оснащена обходным каналом для впуска отходящих газов непосредственно в масс-спектрометр для анализа продуктов термогравиметрического анализатора в реальном времени. Пробы загружали в TGA и насыщали 2-пропанолом. Азот (г) пропускали при скорости 20 мл/мин при 25°C в течение 30 мин для удаления избытка 2-пропанола и нагревали при скорости 10°C/мин при одновременном контроле продуктов десорбции с использованием масс-спектрометра. Продукты десорбции идентифицировали по их характеристическим паттернам фрагментации. Сигналы продуктов корректировали по их факторам чувствительности. Характеристические массы (m/z), использованные для количественной оценки продуктов 2-пропанола составляли: 45 (2-пропанол), 18 (H_2O) и 41 (пропилен).

[0116] На ФИГ. 16А-16В показаны спектры TPD (термопрограммируемой десорбции) после двух циклов ALD с TiO_2 для WV-A1100 и RGC, соответственно. Для каждой из ФИГ. 16А-16В спектр ALD-модифицированного материала перекрывался со спектром того же материала до модификации. Нижние кривые для ацетона, CO_2 и пропилена соответствуют материалу после одного цикла ALD, а верхняя кривая соответствует каждому из ацетона, CO_2 и пропилена после второго цикла ALD.

[0117] На ФИГ. 17 показан спектр термопрограммируемой десорбции для TiO_2 -модифицированного графита. Никаких продуктов реакции не было обнаружено, и наблюдалась быстрая десорбция за счет отсутствия пористости материала.

[0118] На ФИГ. 18 показан спектр термопрограммируемой десорбции для TiO_2 -модифицированного AQUAGUARD. Пик на 120 показывает промежуточный продукт реакции, в котором 2-пропанол связан с титаном.

[0119] На ФИГ. 19 показан спектр TPD для TiO_2 -модифицированного окисленного RGC. Были выявлены продукты реакции ацетона и пропилена.

[0120] **Пример 4. Осаждение палладия на WV-A 1100**

[0121] Осаждение Pd проводили с использованием гексафторацетилацетоната палладия в качестве первого газа-прекурсора. Пробу угля помещали в колонку для проб с печью для пробы, установленной на 110°C, и линейными нагревателями, установленных на 180°C, и подвергали откачке в течение 2 часов. Печи, предназначенной для нагрева образца, и линейным нагревателям давали остыть до 70°C. Гексафторацетилацетонат палладия добавляли в колонку для проб. Давление вакуума восстанавливали в течение 2 минут, открыв клапан 909. В этот момент клапан 909 закрывали, и оставляли прекурсор на 30 минут для осаждения. После осаждения клапан 909 снова открывали и подвергали пробу откачке с использованием следующих температурных диапазонов и времен: (1) осаждение при 70°C в течение 30 мин, (2) откачивание при 70°C в течение 30 мин, 110°C в течение 30

мин, 180°C в течение 2 ч. Линейные нагреватели нагревали до 180°C и оставляли печь для проб при температуре 180°C. Колонку для проб затем открывали для атмосферного воздуха путем открывания клапанов 906 и 908, а затем с помощью потока азота, установленного на 500 кубических сантиметров в минуту, прокачивали под давлением 37% формалин (второй газ-прекурсор) через парогенератор. Этот формалин прокачивали через систему в течение часа. По окончании пробу извлекали и помещали в печь, нагретую до 110°C, на ночь.

[0122] На ФИГ. 20А-20С показаны полученные с использованием СЭМ изображения и XRD угля WV-A 1100 после одного цикла ALD с Pd (ФИГ. 20А), двух циклов ALD (ФИГ. 20В) и четырех циклов ALD (ФИГ. 20С).

[0123] На ФИГ. 21 показана XPS Pd-модифицированных образцов WV-A 1100 после 1, 2 и 4 циклов ALD. Нижняя линия соответствует необработанному материалу, следующая линия выше соответствует 1 циклу ALD, следующая линия выше соответствует 2 циклам ALD, и верхняя линия соответствует 4 циклам ALD. Пик на 339,8 соответствует Pd. Очевидно, что пик на 335,8 эВ увеличивается с количеством циклов ALD.

[0124] На ФИГ. 22 показан масс. % Pd, осажденного на угле WV-A 1100, после 1 цикла (1,29 масс. %), 2 циклов (2,84 масс. %) и 4 циклов (5,21 масс. %) ALD.

[0125] Активность катализатора испытывали в реакции с абиетиновой кислотой. Уже было показано, что абиетиновая кислота легко превращается в дегидроабиетиновую кислоту в присутствии традиционных Pd-содержащих катализаторов (Kinetic model for the catalytic disproportionation of pine oleoresin over Pd/C catalyst, Industrial Crops and Products, Volume 49, 2013, стр. 1-9). Каталитическую активность осажденного Pd исследовали, оценивая скорость исчезновения абиетиновой кислоты и соответствующую скорость образования дегидроабиетиновой кислоты. На ФИГ. 23 показано исчезновение абиетиновой кислоты со временем. Две перекрывающиеся кривые соответствуют реакции без катализатора и необработанному материалу. Нижняя кривая соответствует реакции абиетиновой кислоты в присутствии Pd-модифицированного материала (то есть, катализатора) полученного после 2 циклов ALD. Кривая сверху соответствует реакции абиетиновой кислоты в присутствии Pd-модифицированного материала (то есть, катализатора), полученного после 1 цикла ALD.

[0126] Активность катализатора (т. е. Pd, осажденного на WV-A 1100) испытывали в реакции дегидрогенирования спирта с 2-пропанолом. На ФИГ. 24А приведен спектр термогравиметрического анализа с использованием воздуха и N₂. На ФИГ. 24В показан спектр выделившегося газа.

[0127] **Пример 5. Осаждение палладия на других углях.**

[0128] Осаждение Pd осуществляли способом, описанным в примере 4.

[0129] На ФИГ. 25А показаны полученные с использованием СЭМ фотографии графита после 2 циклов ALD с Pd при 10 000-кратном увеличении. На ФИГ. 25В показаны полученные с использованием СЭМ фотографии графита после 2 циклов ALD с Pd при 100 000-кратном увеличении.

[0130] На ФИГ. 26А показаны полученные с помощью СЭМ фотографии окисленного графита после 2 циклов ALD с Pd при 10 000-кратном увеличении. На ФИГ. 26В показаны полученные с использованием СЭМ фотографии графита после 2 циклов ALD с Pd при 100 000-кратном увеличении.

[0131] На ФИГ. 27А-27В показаны спектрограммы XPS графита и окисленного графита до и после 2 циклов ALD. Нижняя линия соответствует необработанному графиту, а верхняя — графиту после второго цикла ALD (ФИГ. 27А). Аналогично, линия выше соответствует необработанному окисленному графиту, а линия выше — после второго цикла ALD (ФИГ. 27А). На ФИГ. 27В показано, что в области, соответствующей Pd, нет пика. Отсутствие регистрируемого пика Pd показывает, что осаждение Pd методом ALD как на окисленном, так и на неокисленном графите, не было успешным.

[0132] Обобщенные результаты анализа Pd-модифицированного угля методом индуцированного частицами рентгеновского излучения (PIXE), индуцированного потоком протонов, приведены в Таблице 4 ниже.

Таблица 4.

Проба	масс. % Pd
Графит + 1 цикл ALD с Pd	0,05
Графит + 2 цикла ALD с Pd	0,07
Окисленный графит + 1 цикл ALD с Pd	0,02
Окисленный графит + 2 цикла ALD с Pd	0,07
RGC + 2 цикла ALD с Pd	2,00
Окисленный RGC + 2 цикла ALD с Pd	3,57
AG + 2 цикла ALD с Pd	2,21
WV-A 1100 + 2 цикла ALD с Pd	2,84

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Структура, содержащая субстрат, содержащий активированный адсорбирующий материал и соединение металла, осажденное на нем.
2. Структура по п. 1, отличающаяся тем, что соединение металла, осажденное на ней, представляет собой пленку, слой или покрытие.
3. Структура по п. 1 или п. 2, отличающаяся тем, что помимо активации, активированный адсорбирующий материал дополнительно не модифицирован.
4. Структура по любому из пп. 1–3, отличающаяся тем, что активированный адсорбирующий материал включает активированный уголь, древесный уголь, наноструктурированный уголь, расширенный графит, графен, цеолиты, глины, пористые полимеры, пористый глинозем, пористый кремнезем, молекулярные сита, каолин, диоксид титана, диоксид церия или их комбинацию.
5. Структура по любому из пп. 1–4, отличающаяся тем, что активированный адсорбирующий материал содержит активированный уголь в форме порошка, гранул, шариков, монолита или сот.
6. Структура по п. 5, отличающаяся тем, что активированный уголь получают из по меньшей мере одного из древесины, древесной пыли, древесной муки, хлопкового пуха, торфа, угля, кокоса, лигнита, углеводов, нефтяного пека, нефтяного кокса, каменноугольного пека, сердцевины фруктов, фруктовых косточек, скорлупы орехов, сердцевины орехов, опилок, пальмы, овощей, синтетического полимера, природного полимера, лигноцеллюлозного материала или их комбинации.
7. Структура по п. 5 или 6, отличающаяся тем, что активированный уголь активирован с использованием активатора, содержащего по меньшей мере одно из фосфорной кислоты, серной кислоты, борной кислоты, азотной кислоты, оксигенированных кислот, водяного пара, воздуха, пероксидов, гидроксидов щелочных металлов, хлоридов металлов, аммиака, диоксида углерода или их комбинации.

8. Структура по любому из пп. 1–7, отличающаяся тем, что активированный адсорбирующий материал характеризуется мезопористым размером пор, макропористым размером пор или их комбинацией.
9. Структура по любому из пп. 1–8, отличающаяся тем, что активированный адсорбирующий материал характеризуется площадью поверхности, измеренной методом БЭТ с азотом, от около 600 до около 2500, или от около 800 до около 1800, или от около 1000 до около 1600 квадратных метров на грамм.
10. Структура по любому из пп. 5–7, отличающаяся тем, что активированный уголь характеризуется отношением кислорода к углероду в объеме на глубине менее 5 нм, меньшим или равным около 0,25.
11. Структура по любому из пп. 5–7 или 10, отличающаяся тем, что активированный уголь характеризуется отношением фосфора к углероду в объеме на глубине менее 5 нм, меньшим или равным около 0,10.
12. Структура по любому из пп. 5–7, 10 или 11, отличающаяся тем, что активированный уголь характеризуется отношением азота к углероду в объеме на глубине менее 5 нм, меньшим или равным около 0,15.
13. Структура по любому из пп. 5–7 или 10–12, отличающаяся тем, что активированный уголь характеризуется отношением кислорода к углероду поверхности, меньшим или равным около 1, в расчете на общее число атомов углерода поверхности.
14. Структура по любому из пп. 5–7 или 10–13, отличающаяся тем, что активированный уголь характеризуется отношением фосфора к углероду поверхности, меньшим или равным около 0,33, в расчете на общее число атомов углерода поверхности.
15. Структура по любому из пп. 5–7 или 10–14, отличающаяся тем, что активированный уголь характеризуется отношением азота к углероду поверхности, меньшим или равным около 0,5, в расчете на общее число атомов углерода поверхности.
16. Структура по любому из пп. 5–7 или 10–15, отличающаяся тем, что активированный уголь характеризуется отношением кислорода окисленного фосфора к

фосфору поверхности, меньшим или равным около 1,0, в расчете на общее количество атомов фосфора поверхности.

17. Структура по любому из пп. 1–16, отличающаяся тем, что соединение металла получено из прекурсора соединения металла, включающего по меньшей мере один металл и по меньшей мере один лиганд.

18. Структура по любому из пп. 1–17, отличающаяся тем, что соединение металла включает металл, оксид металла, фосфат оксида металла, оксид нескольких металлов, перовскит, сульфид металла, нитрид металла, фосфид металла, металлоорганическое соединение или их комбинацию.

19. Структура по любому из пп. 1–18, отличающаяся тем, что соединение металла включает оксид титана.

20. Структура по любому из пп. 1–19, отличающаяся тем, что соединение металла включает палладий.

21. Структура по любому из пп. 1–20, отличающаяся тем, что указанная структура содержит от около 0,5 до около 50 масс. % соединения металла в расчете на общую массу структуры.

22. Способ получения структуры в соответствии с этапами, включающими:

- a. обеспечение активированного адсорбирующего материала в реакторе;
- b. проведение по меньшей мере одного цикла осаждения атомных слоев для осаждения соединения металла, при этом проведение по меньшей мере одного цикла осаждения атомных слоев включает:
 - i. введение в реактор первого газа-прекурсора с получением прекурсора соединения металла, осажденного на поверхности активированного адсорбирующего материала;
 - ii. введение в реактор второго газа-прекурсора с получением указанной структуры.

23. Способ по п. 22, отличающийся тем, что этап b выполняют от 2 до 10 раз.

24. Способ по п. 22 или 23, дополнительно включающий после этапа (b)(i), после этапа (b)(ii) или их комбинации этап, включающий продувку реактора.

25. Способ по любому из пп. 22–24, отличающийся тем, что активированный адсорбирующий материал включает активированный уголь, древесный уголь, наноструктурированный углерод, расширенный графит, графен, цеолиты, глины, пористые полимеры, пористый глинозем, пористый кремнезем, молекулярные сита, каолин, диоксид титана, диоксид церия или их комбинацию.

26. Способ по любому из пп. 22–25, отличающийся тем, что первый газ-прекурсор содержит по меньшей мере один металл и по меньшей мере один лиганд.

27. Способ по любому из пп. 22–26, отличающийся тем, что первый газ-прекурсор содержит галогенид металла, оксигалогенид металла, металлоорганическое соединение или их комбинацию.

28. Способ по любому из пп. 22–27, отличающийся тем, что второй газ-прекурсор способен вытеснять лиганд прекурсора соединения металла, осажденного на поверхности активированного адсорбирующего материала.

29. Способ по любому из пп. 22–28, отличающийся тем, что второй газ-прекурсор содержит H_2O , H_2O_2 , O_2 , O_3 , N_2O , NO , NO_2 , NH_3 , аммиак, 1,1-диметилгидразин, трет-бутиламин или аллиламин, спирт, RH_3 , $P(O)OMe_3$, сероводород, H_2 , окружающий воздух, формалин или их комбинацию.

30. Способ по любому из пп. 22–29, отличающийся тем, что активированный адсорбирующий материал получен из по меньшей мере одного из древесины, древесной пыли, древесной муки, хлопкового пуха, торфа, угля, кокоса, лигнита, углеводов, нефтяного пека, нефтяного кокса, каменноугольного пека, сердцевины фруктов, фруктовых косточек, скорлупы орехов, сердцевины орехов, опилок, пальмы, овощей, синтетического полимера, природного полимера, лигноцеллюлозного материала или их комбинации.

31. Способ по любому из пп. 22–30, отличающийся тем, что активированный адсорбирующий материал характеризуется площадью поверхности, измеренной методом БЭТ с азотом, от около 600 до около 2500, или от около 800 до около 1800, или от около 1000 до около 1600 квадратных метров на грамм.

32. Способ по любому из пп. 22–31, отличающийся тем, что абсорбирующий материал содержит активированный уголь в форме порошка, гранул, шариков, монолита или сот.

33. Способ по п. 32, отличающийся тем, что активированный уголь характеризуется отношением кислорода к углероду в объеме на глубине менее 5 нм, меньшим или равным около 0,25.

34. Способ по п. 32 или п. 33, отличающийся тем, что активированный уголь характеризуется отношением фосфора к углероду в объеме на глубине менее 5 нм, меньшим или равным около 0,10.

35. Способ по любому из пп. 32–34, отличающийся тем, что активированный уголь характеризуется отношением азота к углероду в объеме на глубине менее 5 нм, меньшим или равным около 0,15.

36. Способ по любому из пп. 32–35, отличающийся тем, что активированный уголь характеризуется отношением кислорода к углероду поверхности, меньшим или равным около 1,0, в расчете на общее число атомов углерода поверхности.

37. Способ по любому из пп. 32–36, отличающийся тем, что активированный уголь характеризуется отношением фосфора к углероду поверхности, меньшим или равным около 0,33, в расчете на общее число атомов углерода поверхности.

38. Способ по любому из пп. 32–37, отличающийся тем, что активированный уголь характеризуется отношением азота к углероду поверхности, меньшим или равным около 0,5, в расчете на общее число атомов углерода поверхности.

39. Способ по любому из пп. 32–38, отличающийся тем, что активированный уголь характеризуется отношением кислорода окисленного фосфора к фосфору поверхности, меньшим или равным около 1,0, в расчете на общее количество атомов фосфора поверхности.

40. Способ по любому из пп. 32–39, включающий:

а. обеспечение порошка активированного угля в реакторе;

b. проведение по меньшей мере одного цикла осаждения атомных слоев с осаждением соединения металла, содержащего оксид титана, причем проведение по меньшей мере одного цикла осаждения атомных слоев включает:

- i. введение газа $TiCl_4$ в реактор с получением хлорида титана, осажденного на поверхности порошка активированного угля;
- ii. введение водяного пара или окружающего воздуха в реактор с получением оксида титана, осажденного на поверхности порошка активированного угля.

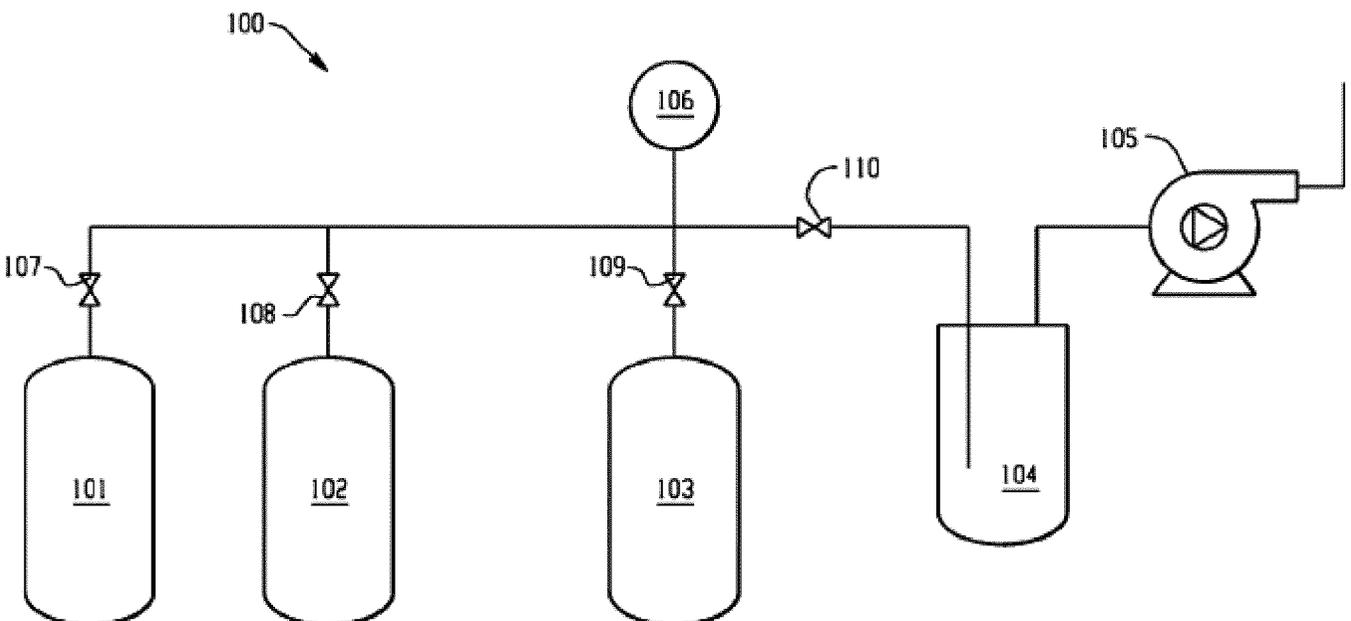
41. Способ по п. 22, отличающийся тем, что имеет место по меньшей мере одно из следующего:

- a. активированный адсорбирующий материал представляет собой порошок активированного угля;
- b. соединение металла содержит палладий;
- c. первый газ-прекурсор представляет собой гексафторацетилацетон палладия;
- d. второй газ-прекурсор представляет собой формалин или окружающий воздух; или
- e. комбинация перечисленного.

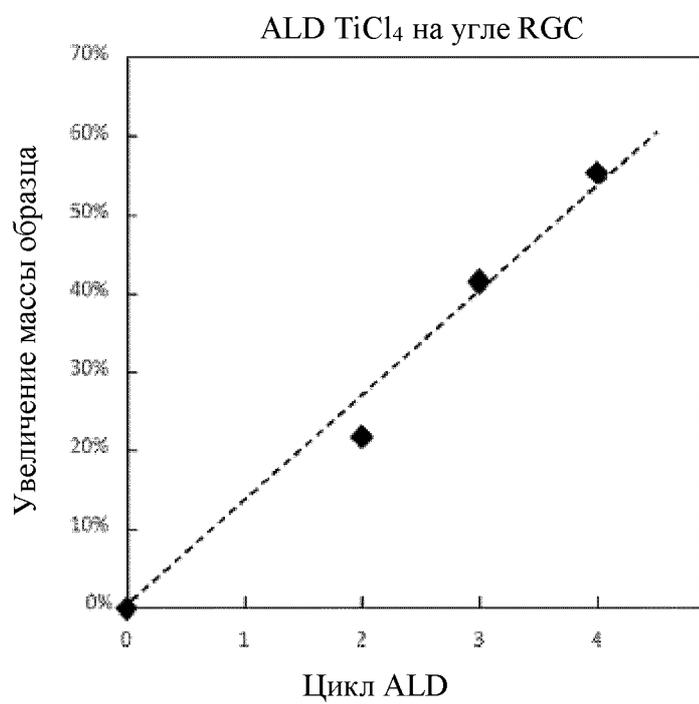
42. Способ, включающий:

- a. обеспечение порошка активированного угля в реакторе;
- b. проведение по меньшей мере одного цикла осаждения атомных слоев с осаждением соединения металла, содержащего палладий, причем проведение по меньшей мере одного цикла осаждения атомных слоев включает:
 - i. введение бис(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионато)палладия(II) в реактор с получением промежуточного соединения палладия, осажденного на поверхность порошка активированного угля; и
 - ii. введение окружающего воздуха в реактор с получением палладия, осажденного на поверхности порошка активированного угля.

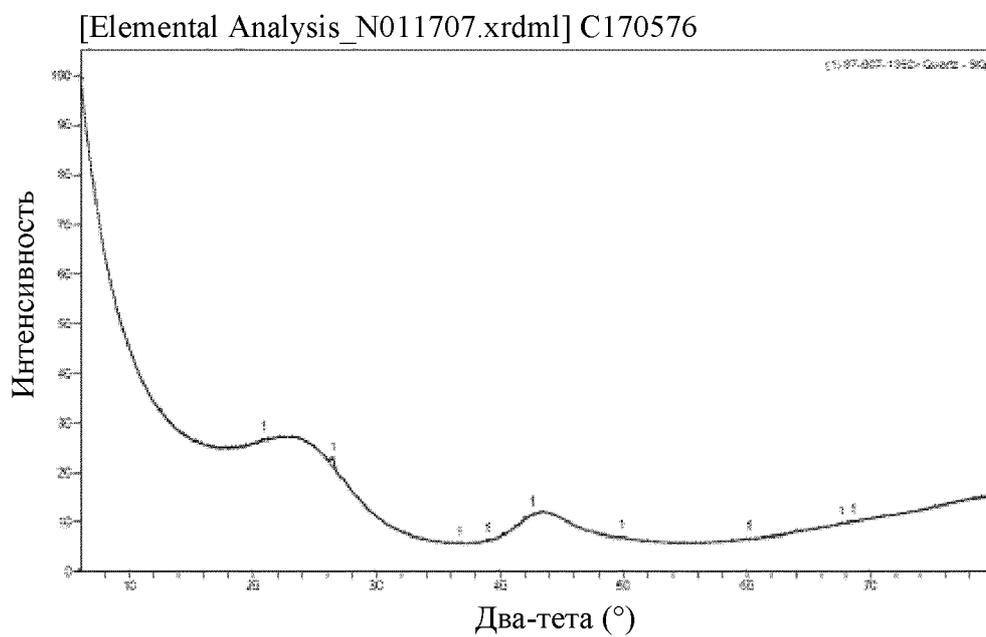
ФИГ. 1



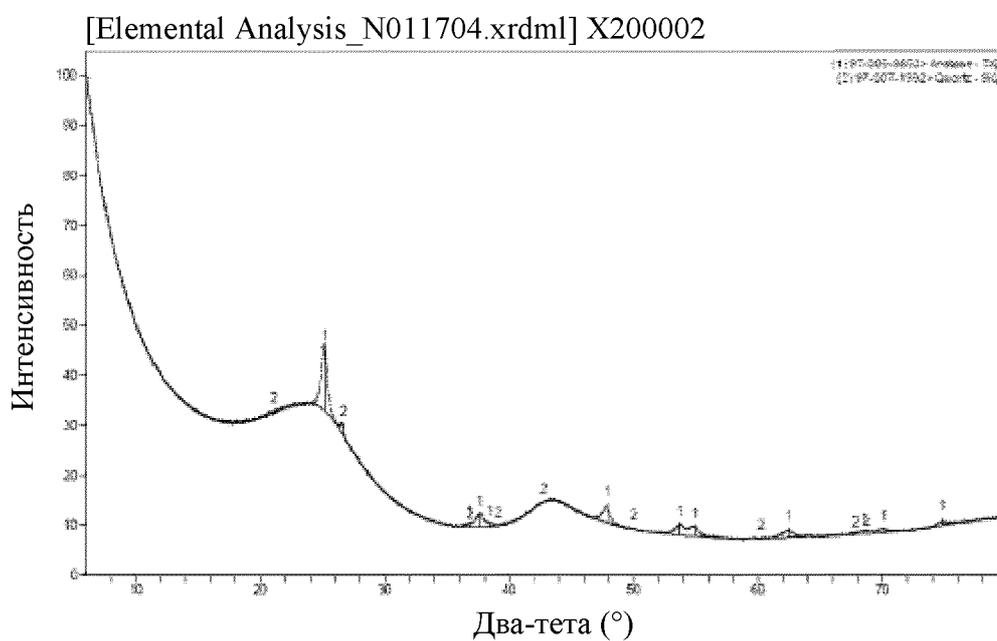
ФИГ. 2



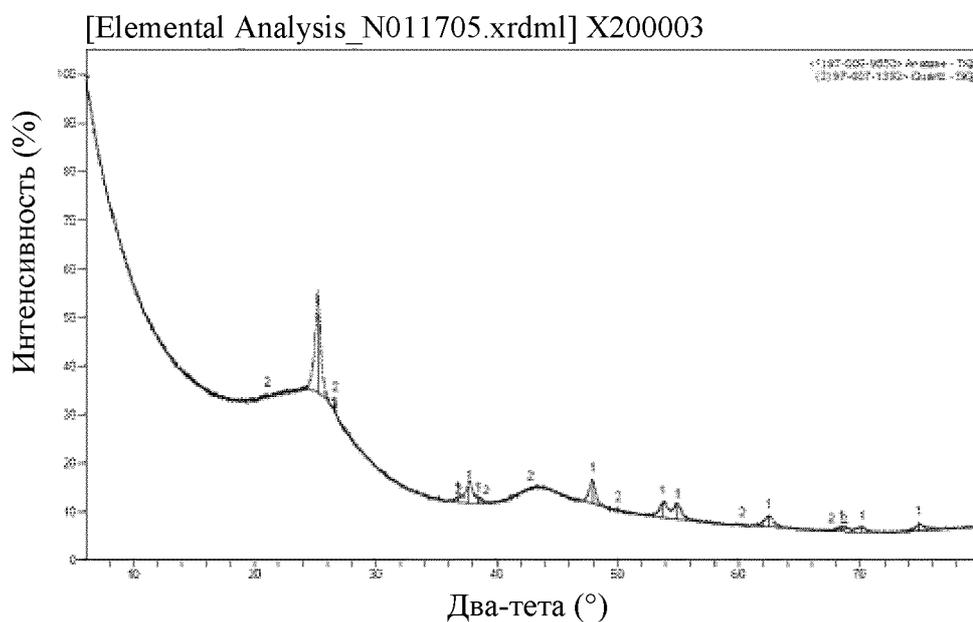
ФИГ. 3А



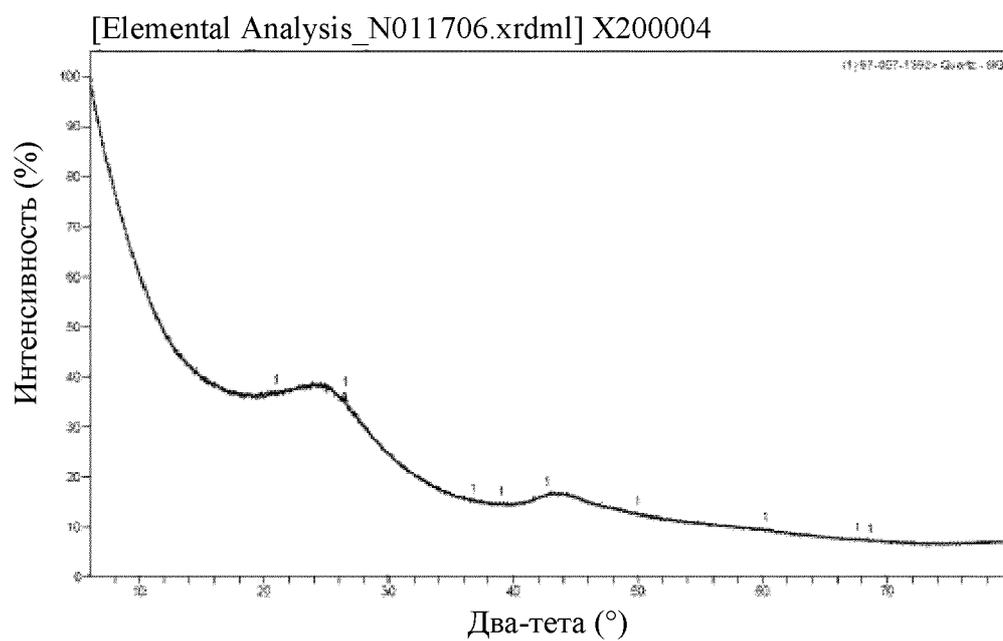
ФИГ. 3В



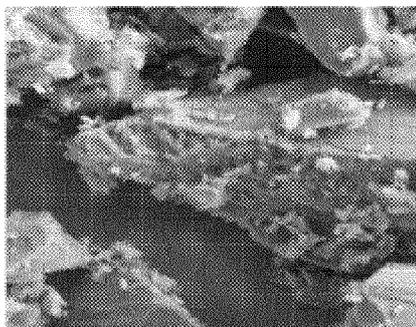
ФИГ. 3С



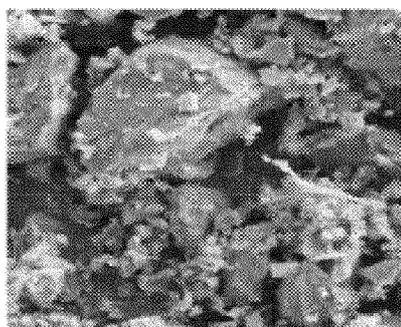
ФИГ. 3D



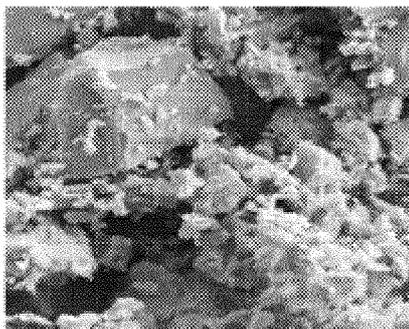
ФИГ. 4А



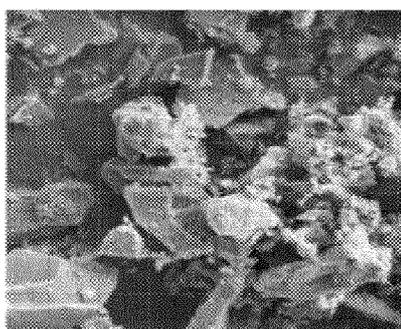
ФИГ. 4В



ФИГ. 4С



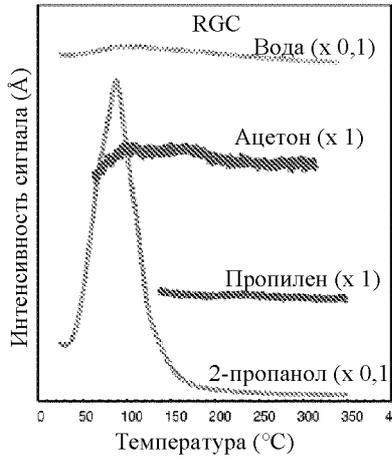
ФИГ. 4D



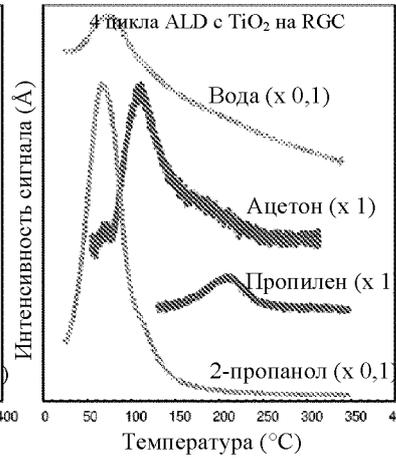
ФИГ. 5



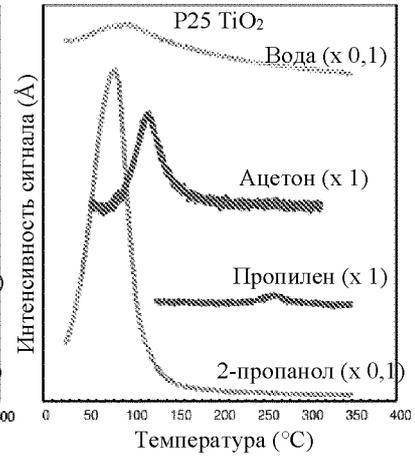
ФИГ. 6А



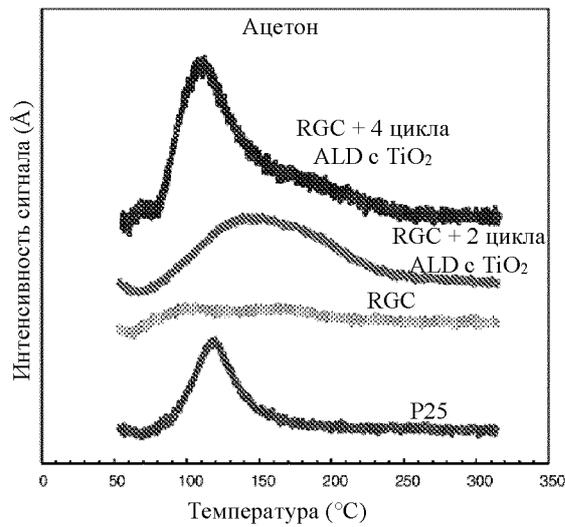
ФИГ. 6В



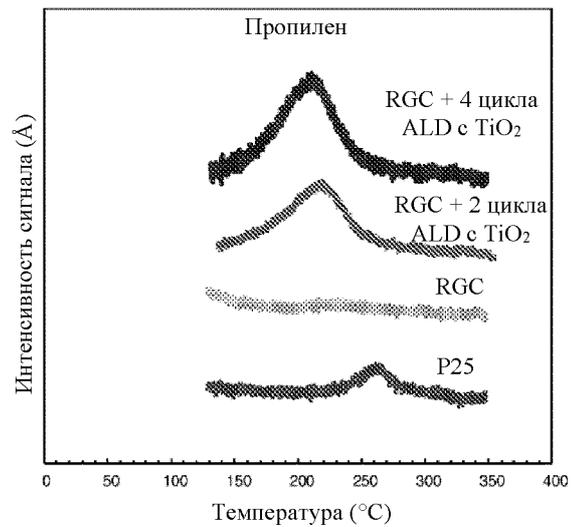
ФИГ. 6С

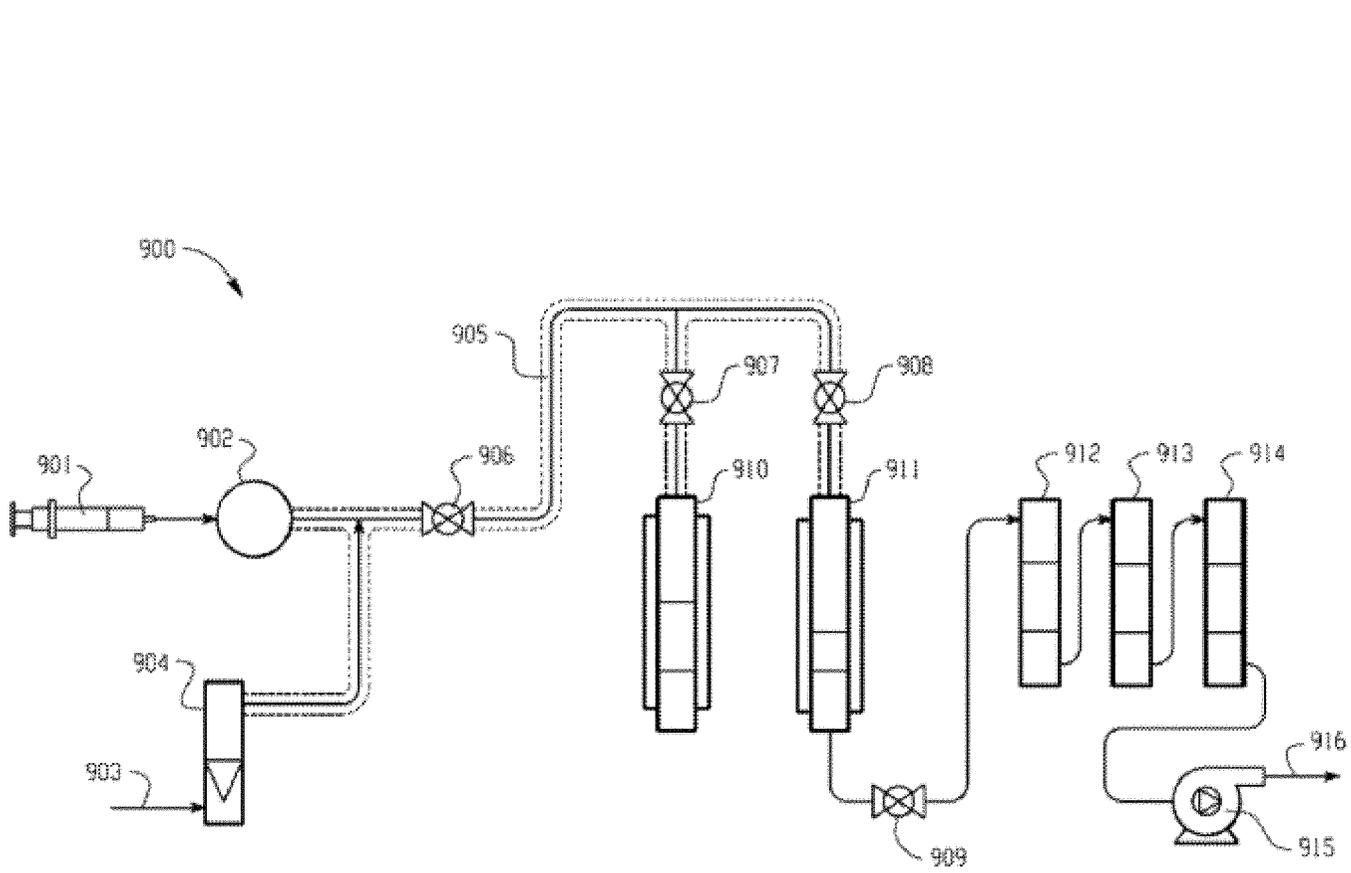


ФИГ. 7А



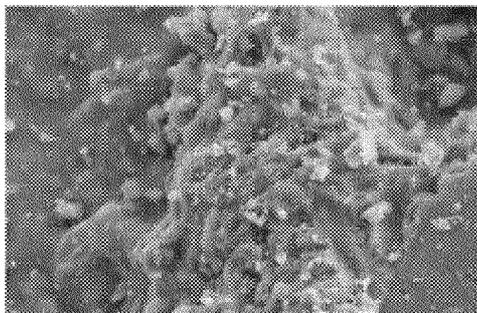
ФИГ. 7В



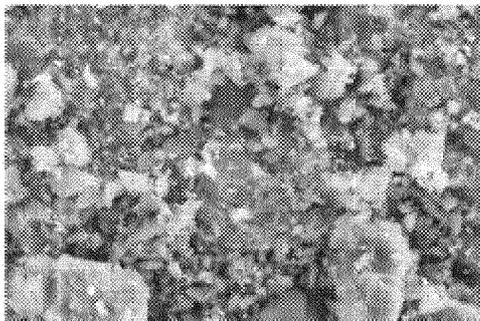


ФИГ. 8

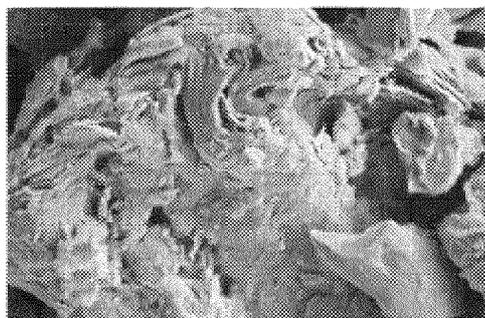
ФИГ. 9А



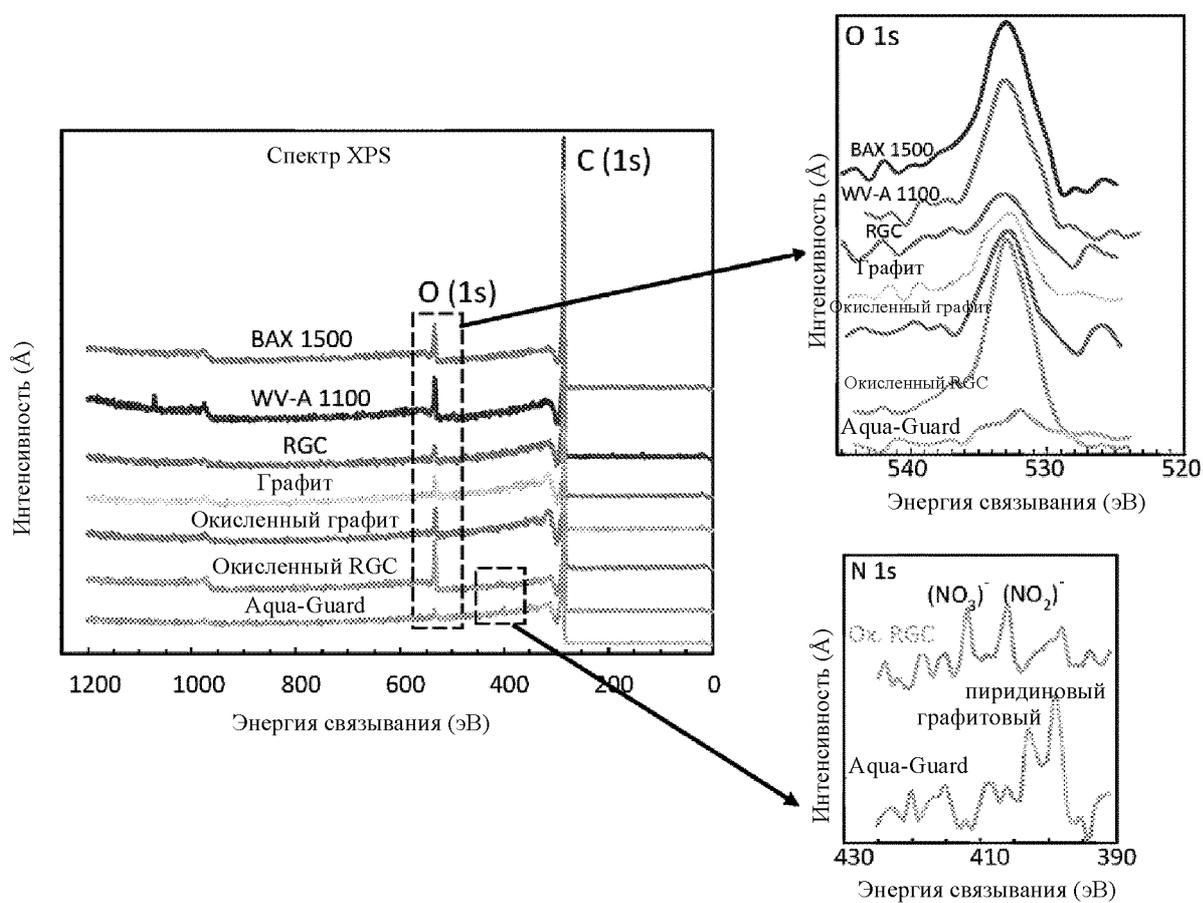
ФИГ. 9В



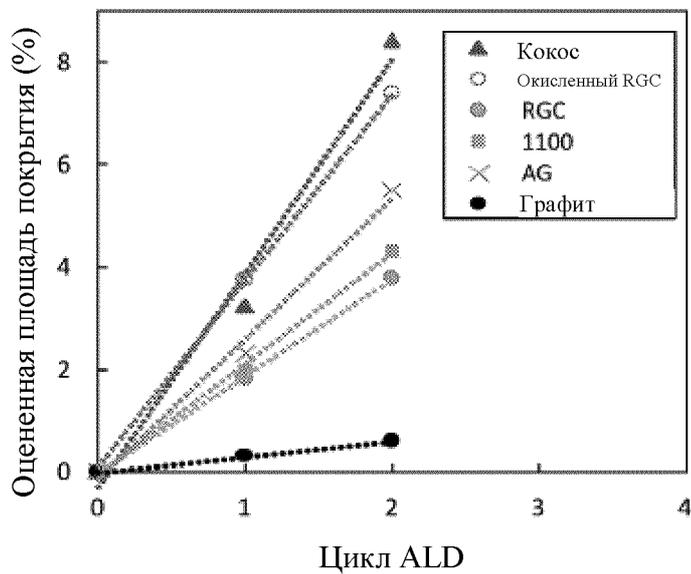
ФИГ. 9С



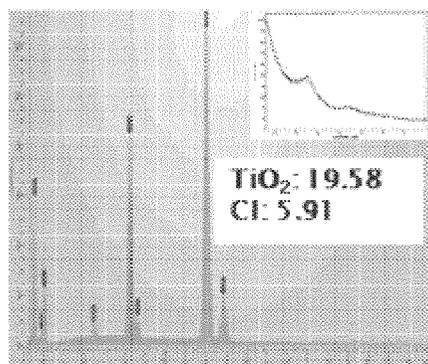
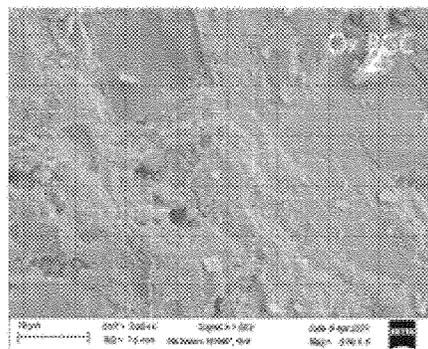
ФИГ. 10



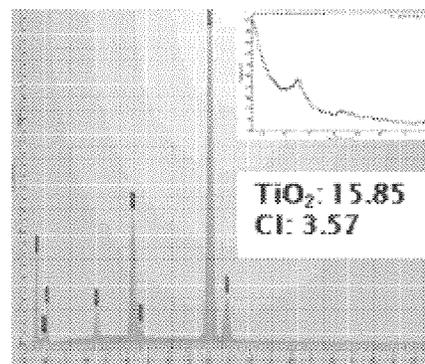
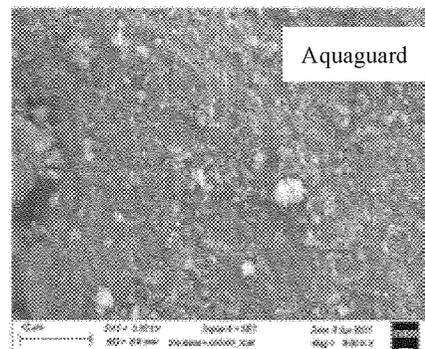
ФИГ. 11

ALD с TiO_2 на различных вариантах угля

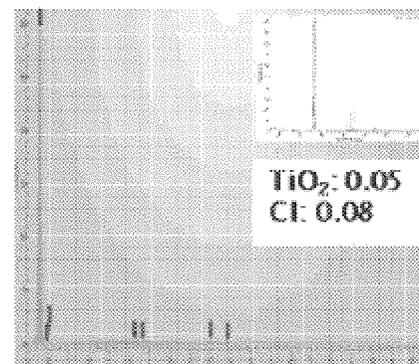
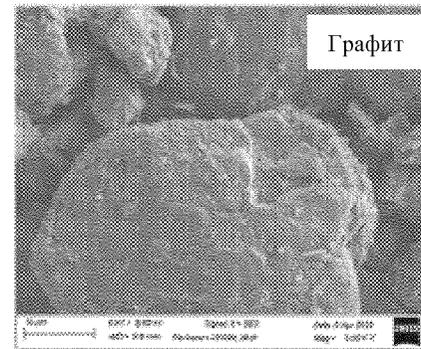
ФИГ. 12А



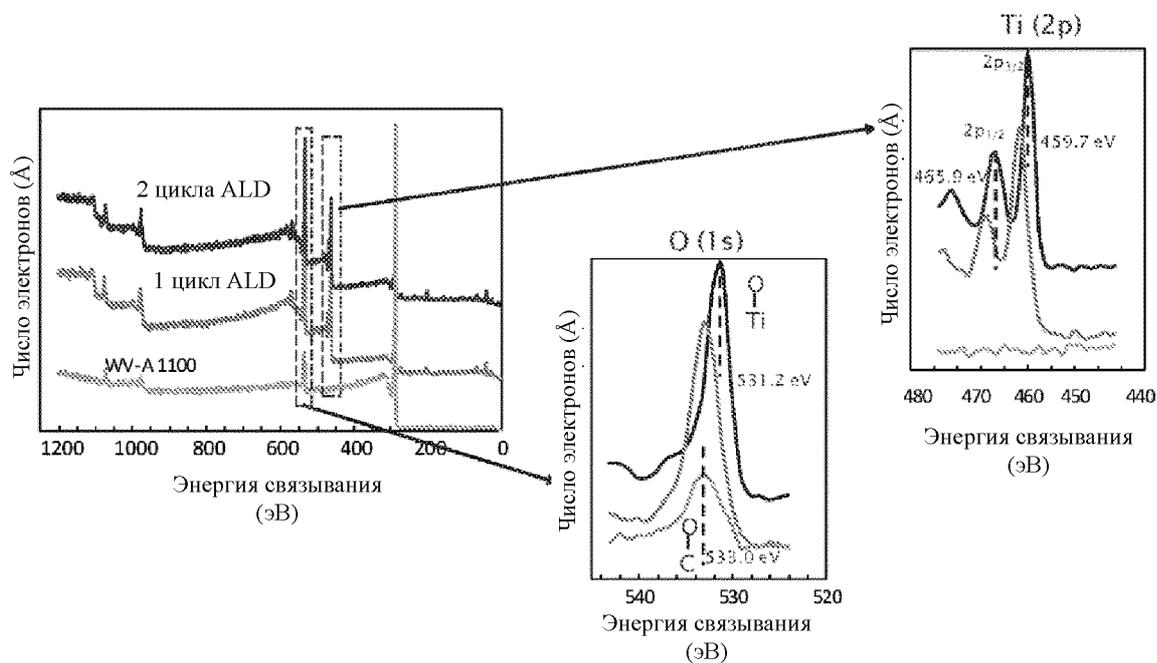
ФИГ. 12В



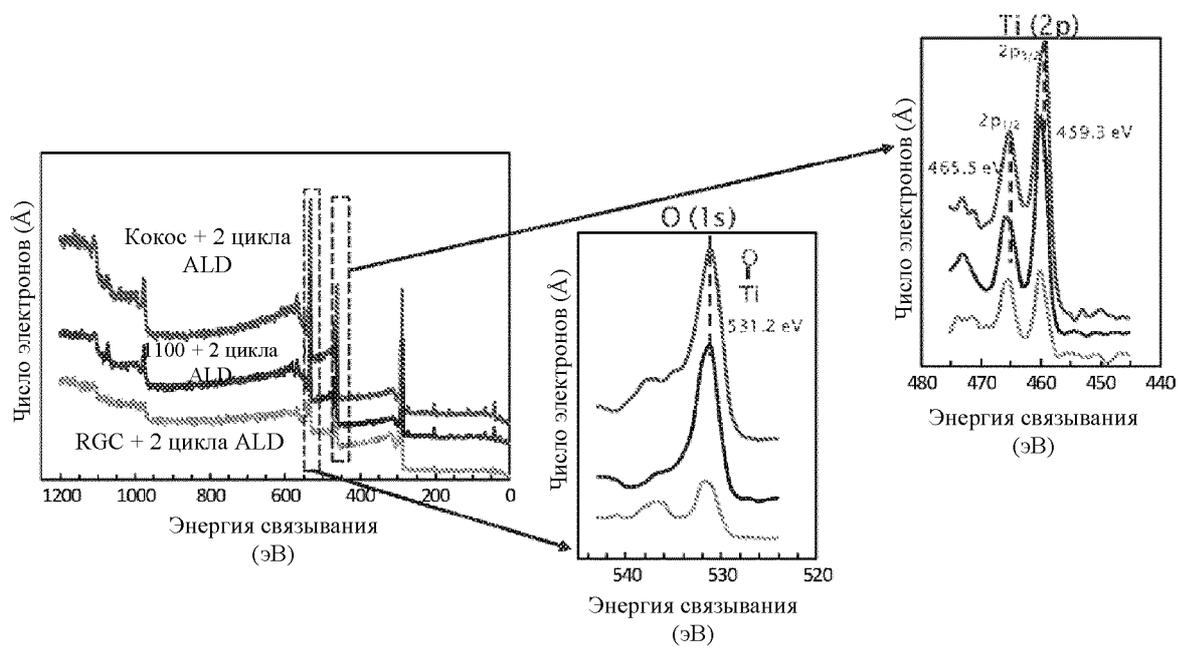
ФИГ. 12С



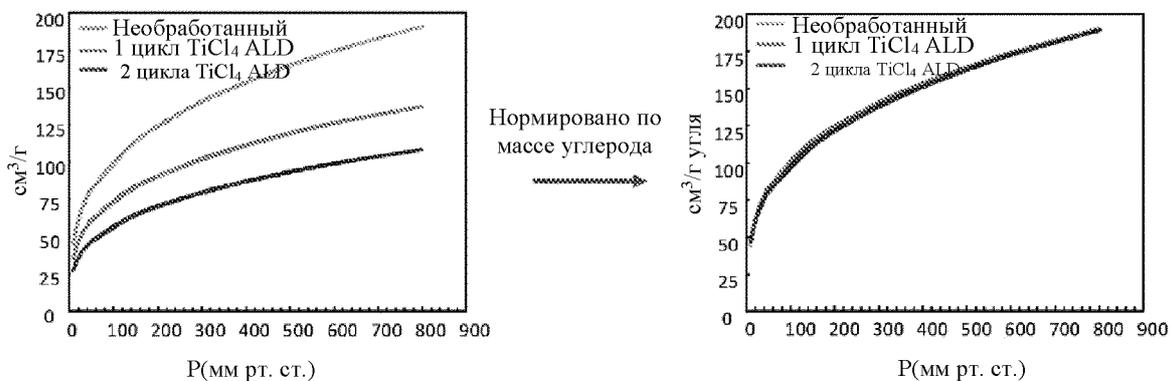
ФИГ. 13



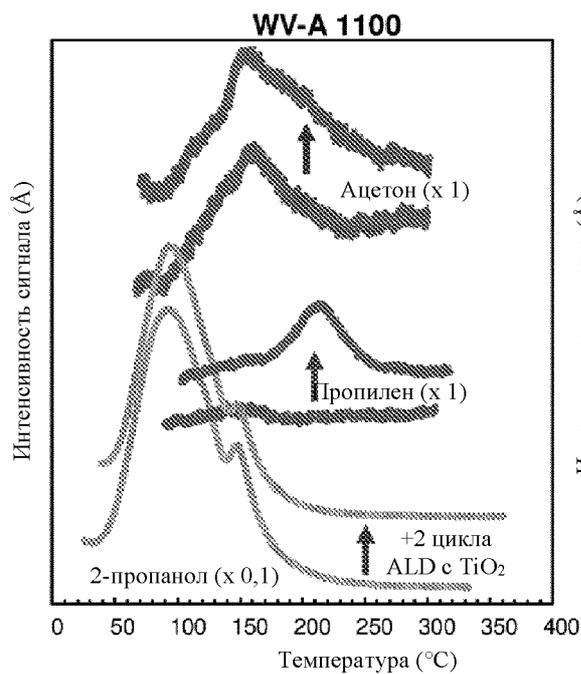
ФИГ. 14



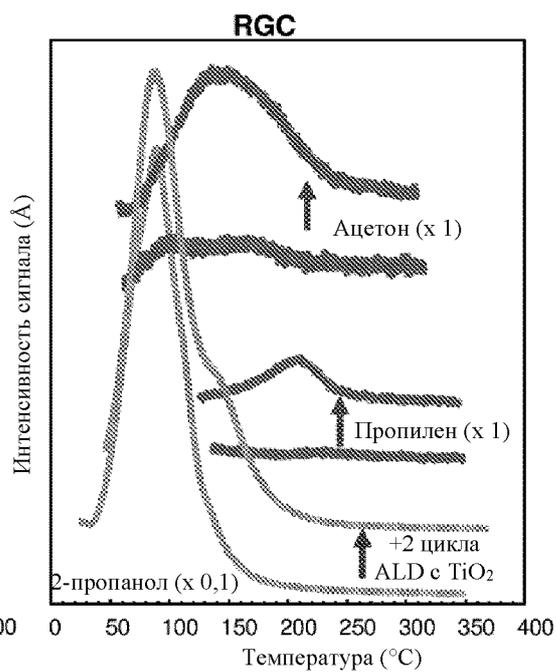
ФИГ. 15



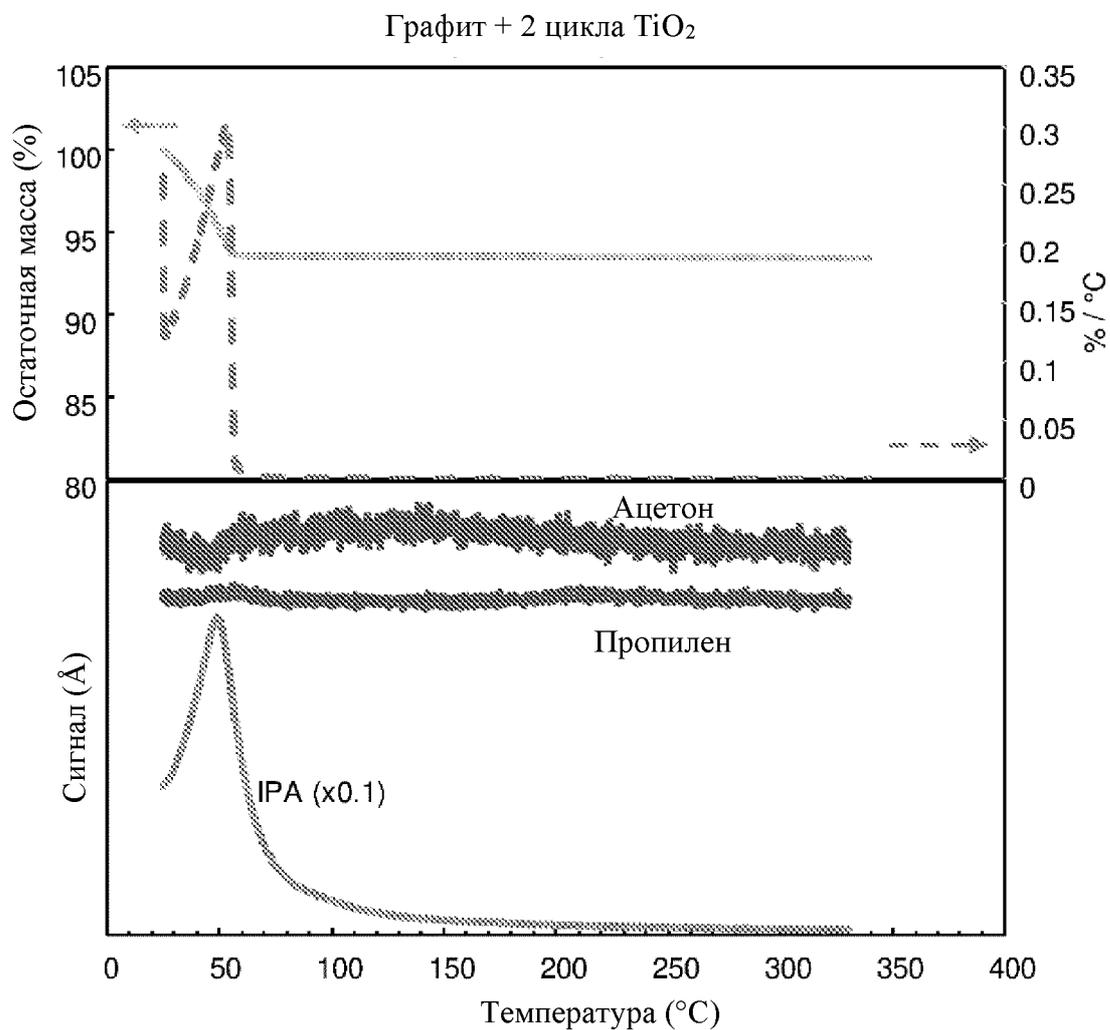
ФИГ. 16А



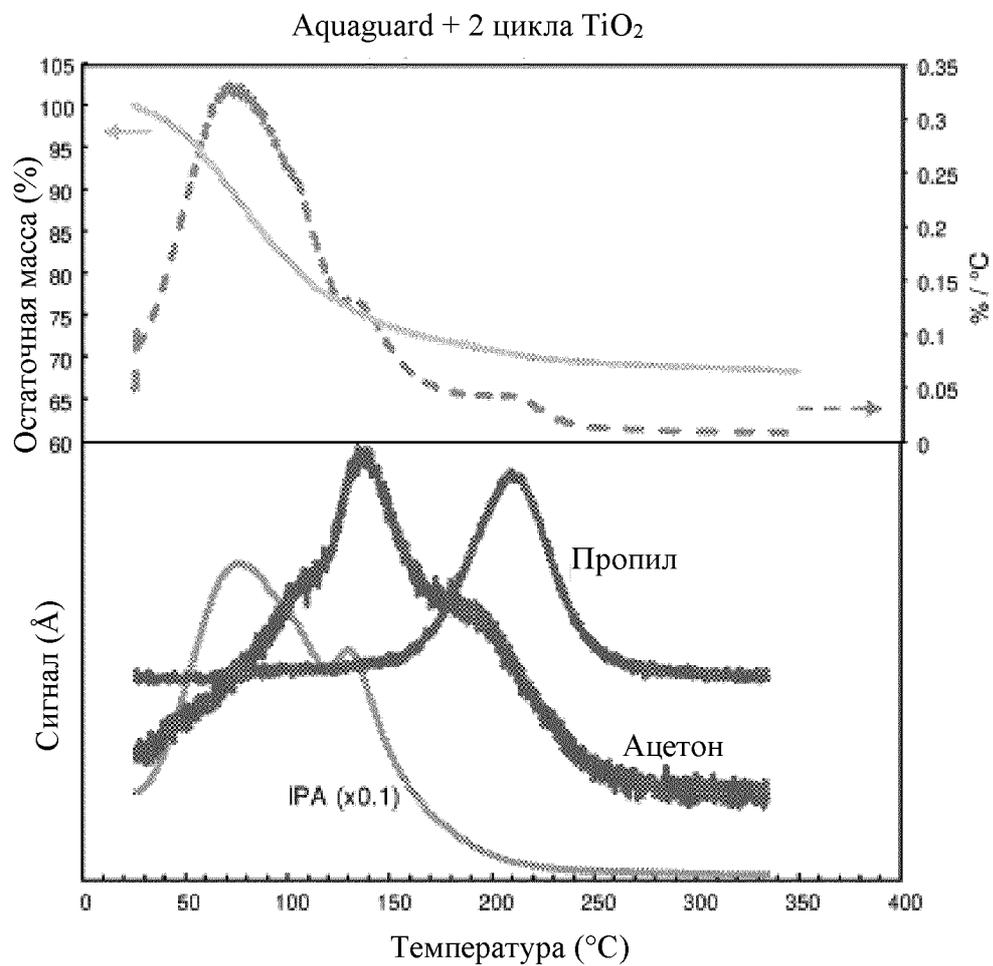
ФИГ. 16В



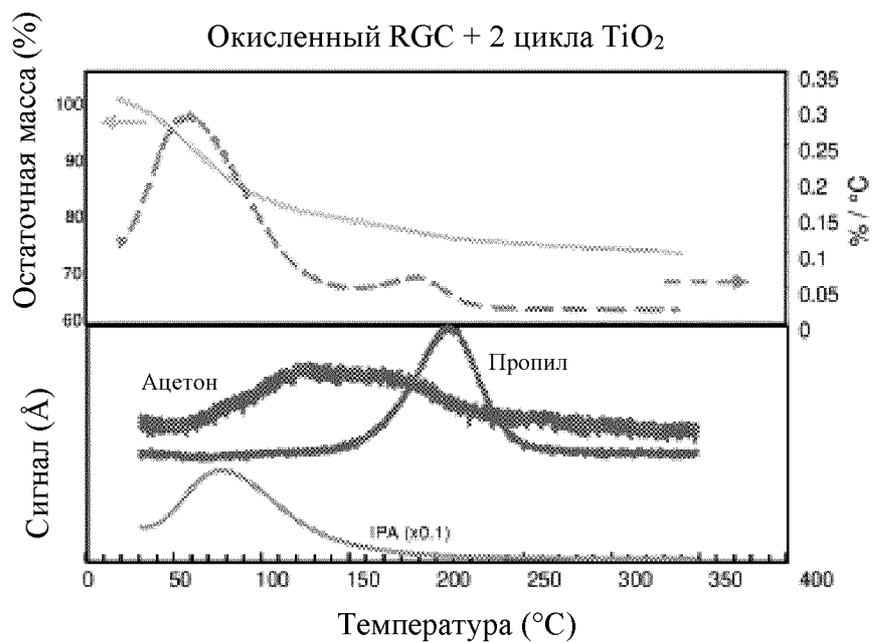
ФИГ. 17



ФИГ. 18



ФИГ. 19



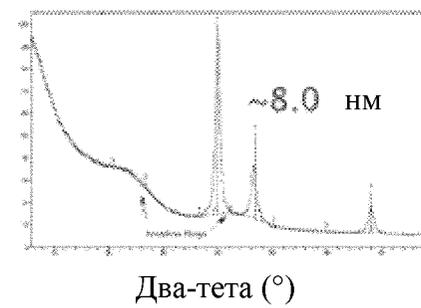
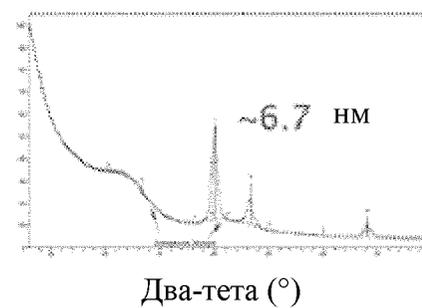
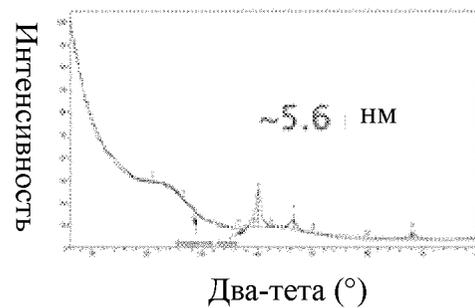
ФИГ. 20А



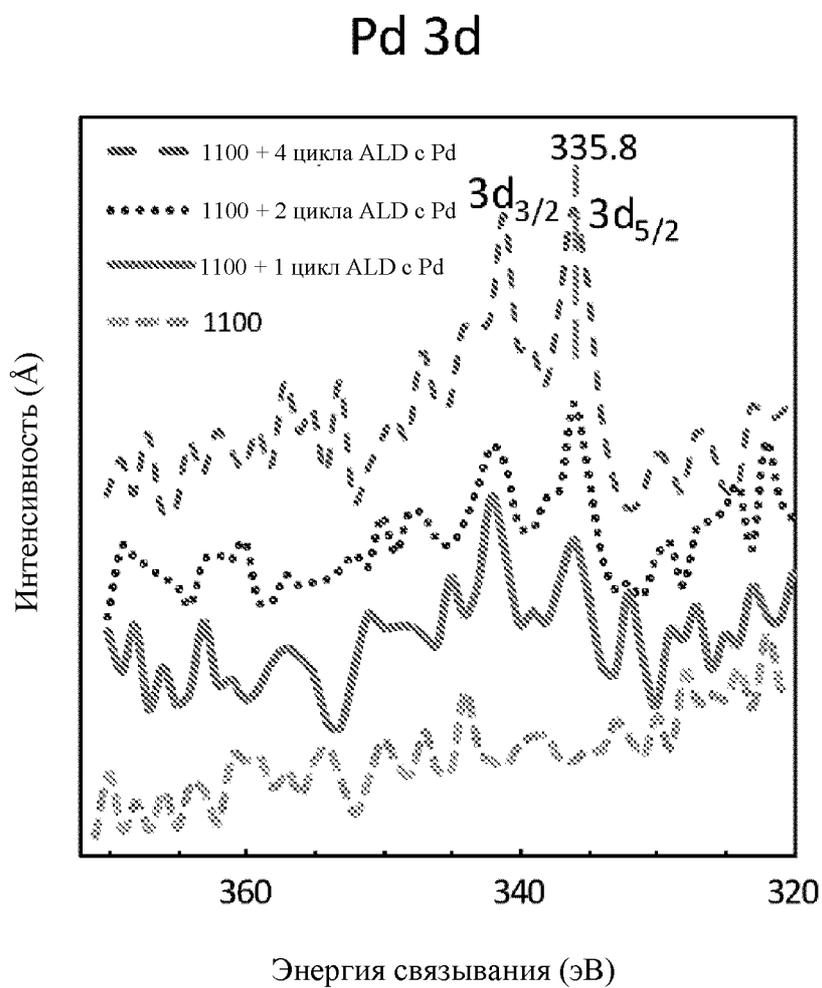
ФИГ. 20В



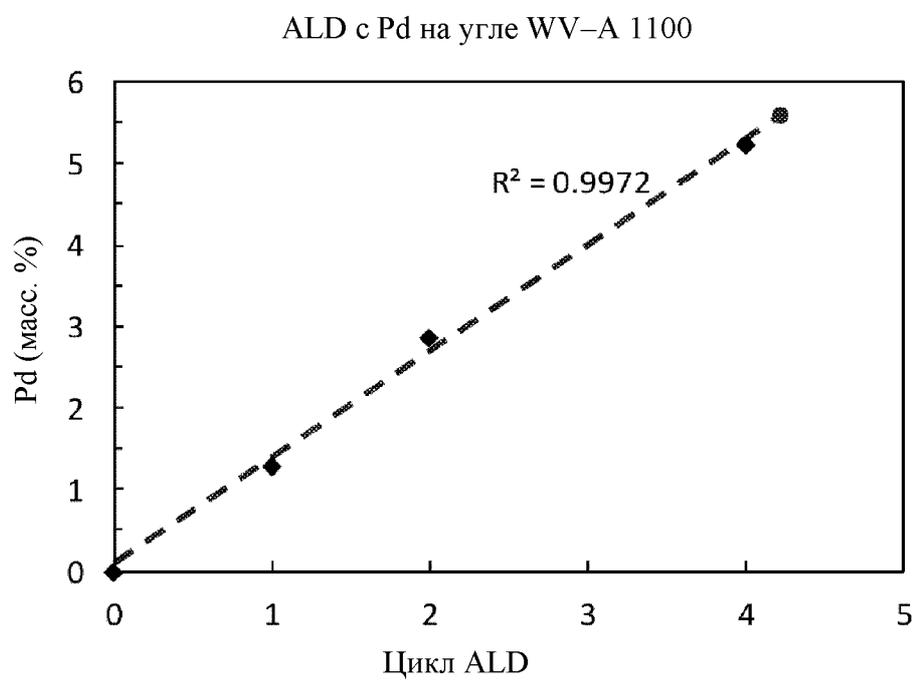
ФИГ. 20С



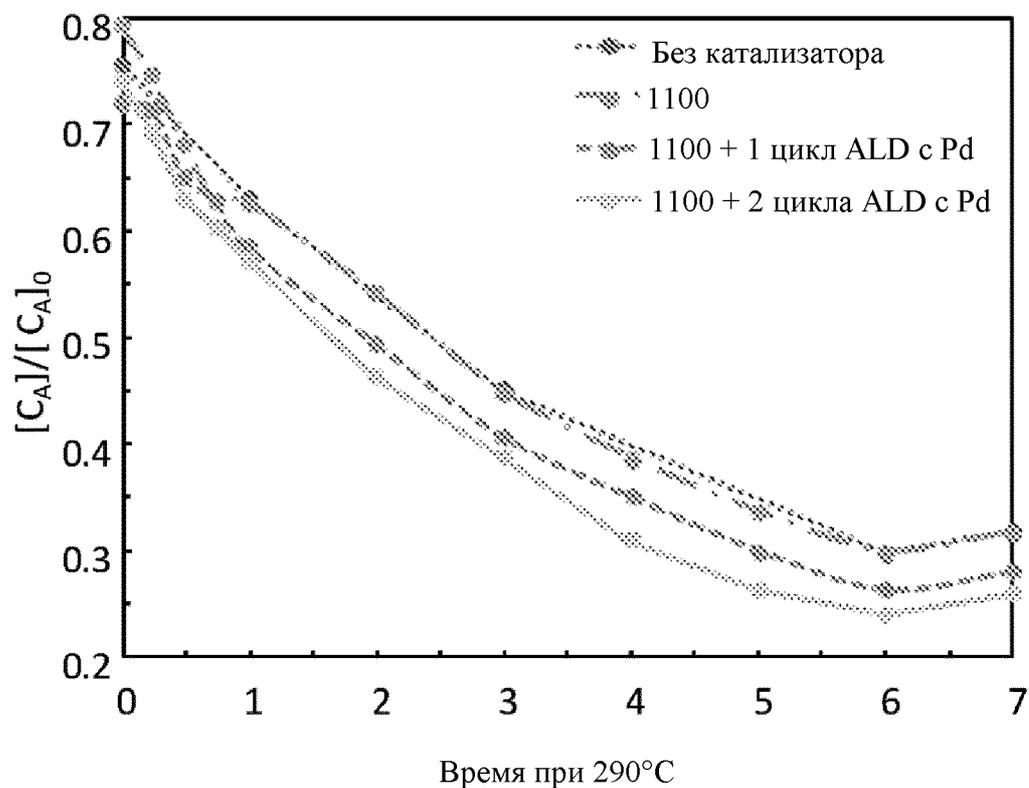
ФИГ. 21



ФИГ. 22

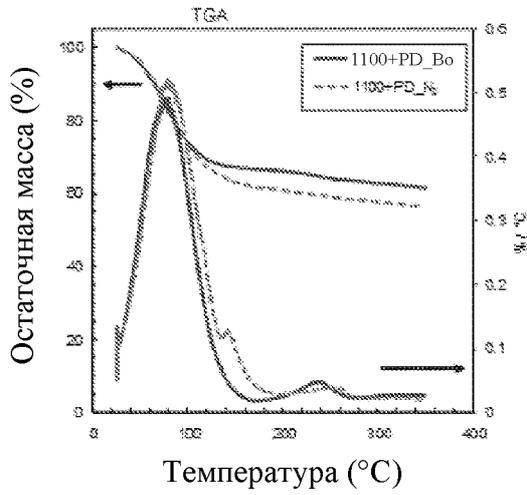


ФИГ. 23

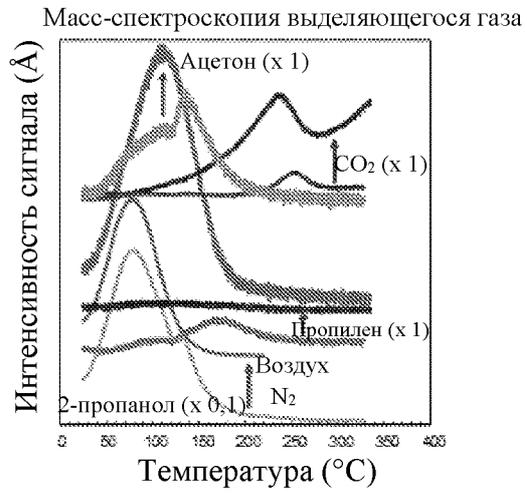
Исчезновение абиетиновой кислоты с течением времени при
290°C

% площади абиетиновой кислоты					
Проба	0	1	3	6	Конечн.
Без катализатора	32.0	26.7	19.1	12.6	13.5
WVA 1100	33.5	26.5	18.9	12.6	13.4
1 цикл ALD	30.5	24.7	17.2	11.1	11.8
2 цикла ALD	31.4	24.2	16.5	10.2	11

ФИГ. 24А



ФИГ. 24В



ФИГ. 25А



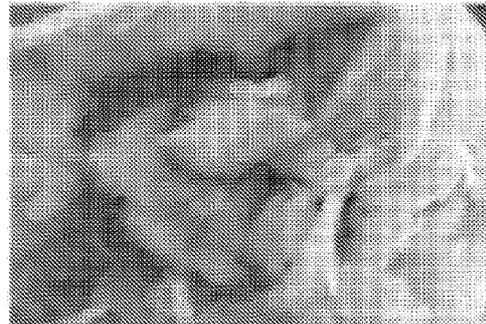
ФИГ. 25В



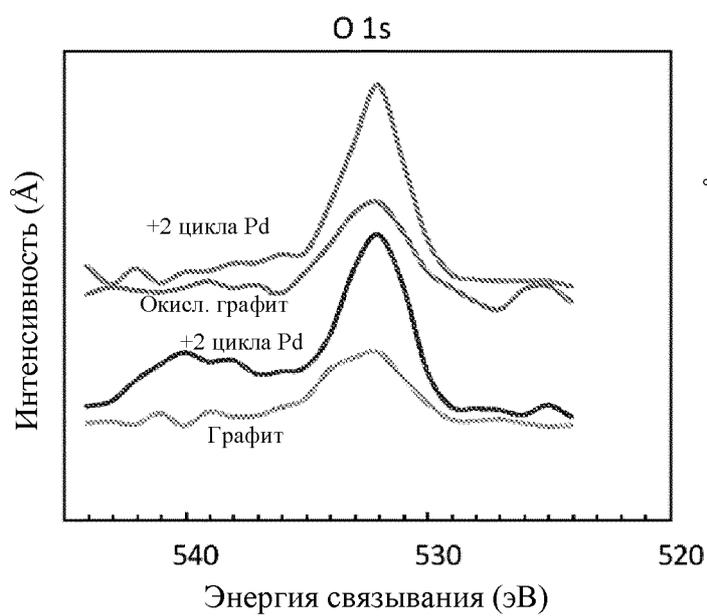
ФИГ. 26А



ФИГ. 26В



ФИГ. 27А



ФИГ. 27В

