

*National Academy of
Science of Ukraine
Institute for Sorption
and Problems of
Endoecology
Council of Young
Scientists of ISPE NASU*



*Національна академія
наук України
Інститут сорбції та
проблем ендоекології
Рада молодих вчених
ІСПЕ НАН України*

**Наукова конференція молодих вчених
ІСПЕ НАН України
(Київ, 18 квітня 2019 року)
Тези**

Київ 2019

*National Academy of
Science of Ukraine
Institute for Sorption
and Problems of
Endoecology
Council of Young
Scientists of ISPE NASU*



*Національна академія
наук України
Інститут сорбції та
проблем ендоекології
Рада молодих вчених
ІСПЕ НАН України*

**Наукова конференція молодих вчених
ІСПЕ НАН України
(Київ, 18 квітня 2019 року)
Тези**

Київ 2019

Наукова конференція молодих учених ІСПЕ НАН України
(18 квітня 2019 р.): збірник тез доповідей. – Київ, 2018. – 40 с.

Scientific Conference of Young Scientists of Institute for Sorption and Problems of
Endoecology of NAS of Ukraine (April 18-19, 2019): Book of Abstracts. – Kyiv, 2019 – 40 p.

Збірник містить тези доповідей, які були представлені на конференції молодих учених ІСПЕ НАН України, що відбулася 18 квітня 2019 року. Тези відображають результати досліджень молодих дослідників інституту в галузях сорбції та тонкого неорганічного синтезу, нових каталізаторів та нанорозмірних вуглецевих матеріалів. Текст тез подано в авторській редакції

Організаційний комітет конференції

к.х.н., Шаранда М. Є., н.с. Сачук О.В. м.н.с. Санжак О.В.

Укладачі: к.х.н. М. Є. Шаранда., к.х.н. О.В. Сачук

Рекомендовано до друку Вченою радою ІСПЕ НАН України



© Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН
України 2019

© Institute for Sorption and Problems of
Endoecology NAS of Ukraine, 2019

ПРОГРАМА КОНФЕРЕНЦІЇ

Відкриття конференції

18 квітня, 10:30.

10:30 Директор Інституту чл.-кор. В.В. Брей

Ранкове засідання

Голова – к.х.н. І.А. Фарбун

- 1 10:45 ВУГЛЕЦЬВМІСНІ КИСЛОТНІ КАТАЛІЗАТОРИ ДЛЯ РЕАКЦІЇ
ЕСТЕРИФІКАЦІЇ ТА ПЕРЕЕСТЕРИФІКАЦІЇ
О.С. Федоришин
- 2 11:15 ОЦІНКА ЕКОЛОГІЧНОГО СТАНУ РАДІОАКТИВНОГО
ЗАБРУДНЕННЯ ВОД УРАНОВИДОБУВНИХ РЕГІОНІВ ТА
ШЛЯХИ ВИЛУЧЕННЯ НЕОРГАНІЧНИХ ТОКСИКАНТІВ
О.Є. Бащак
- 3 11:45 СИНТЕЗ І МОДИФІКУВАННЯ НАНОПОРУВАТИХ
ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ КОНДЕНСАТОРІВ
ПОДВІЙНОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ШАРУ
О.В. Гоженко
- 4 12:15 ВПЛИВ ДОМІШОК АЗОТУ НА ВЛАСТИВОСТІ НАНЕСЕНИХ
ФОТОКАТАЛІЗАТОРІВ НА ОСНОВІ TiO_2
О.В. Санжак

Перерва 13:00 – 14:00

Каталіз і каталізатори

Голова – к.х.н. О.В. Сачук

- 5 14:00 ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ
 S/TiO_2
М. В. Бондаренко
- 6 14:30 СИНТЕЗ, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ ДОПОВАНОГО ДІОКСИДУ ОЛОВА
М.М. Самсоненко

Загальна дискусія, закриття конференції

ВУГЛЕЦЬВМІСНІ КИСЛОТНІ КАТАЛІЗАТОРИ ДЛЯ РЕАКЦІЇ ЕСТЕРИФІКАЦІЇ ТА ПЕРЕЕСТЕРИФІКАЦІЇ

Федоришин О.С.

Відділ сорбції та тонкого неорганічного синтезу

f777f@ukr.net

Реакції естерифікації (Е) і переестерифікації (ПЕ) широко використовуються в хімічній промисловості при одержанні різних розчинників, в харчовій - при модифікації рослинних і тваринних жирів і їх сумішей для одержання жирових продуктів з поліпшеними заданими властивостями (пластичністю, температурою плавлення, кислотністю, стабільністю до окиснення), а також в біоенергетиці при виробництві моторних біопалив з рослинної сировини. Як правило, в якості каталізаторів Е і ПЕ до останнього часу використовували в класичній технології гомогенні основні і кислотні каталізатори, які мають ряд недоліків: вони дорогі, псується при зберіганні, вимагають дезактивації каталізаторів після реакції, попередньої ретельної осушки жирових сумішей, використовуються одноразово, дають велику кількість шкідливих стоків та ін.

Тому для реалізації багатьох промислово важливих процесів і, в першу чергу при синтезі біодизеля, важливою є розробка гетерогенних каталізаторів, які більш зручні в роботі, практично не створюють екологічних проблем, не викликають корозії апаратури, їх можна використовувати багаторазово. Все це і обумовлює високу актуальність даного дослідження, спрямованого на створення нових твердих кислотних каталізаторів реакцій Е і ПЕ, в основному, при одержанні біодизельного палива.

На даний час досліджено значну кількість твердих кислот і основ в якості таких каталізаторів, але найбільшого успіху вдалося отримати французькій компанії Axens, яка розробила процес Esterfip-h з використанням власного гетерогенного каталізатора на основі оксидів цинку та алюмінію. Головною перевагою данного процесу є одержання чистого гліцерину. Основним недоліком гетерогенних процесів переестерифікації олій, в тому числі і Esterfip-h, є висока температура (200 - 250°C), яка робить неможливе використання високоефективних іонообмінних смол. Тому, нами були синтезовані нові гранульовані сильнокислотні гетерогенні вуглецеві каталізатори синтезу біодизельного палива, виготовлені на основі синтетичних сополімерів і смол, а також природних фруктових кісточок і шкаралупи кокосового горіха.

Визначено основні структурно-сорбційні характеристики синтезованих каталізаторів; з використанням хімічного і потенціометрического методів, охарактеризовані їх кислотні властивості, наявність і розподіл поверхневих функціональних груп по кислотності. Кінцевий продукт мав величини $S_{\text{пит}}$ від 5 до 850 м²/г, об'єм пор W_s - від 0,05 до 0,30 см³/г; всі одержані зразки

були мікро- і мезопористі з радіусами пор $r \sim 12-120 \text{ \AA}$; обмінна ємність синтезованих зразків змінювалася від 1,2 до 5,8 мг-екв/г.

Оптимізовано умови одержання вуглецевих матеріалів з високим вмістом поверхневих функціональних груп що забезпечувало високі виходи продуктів ПЕ (біодизеля) при температурах 150 - 160 °С, модифікованих різними способами, з максимальною каталітичною активністю в реакції ПЕ ріпакової олії не тільки сухим метанолом і етанолом, але і цими ж спиртами, що містять 4-6% води.

Показано, що за допомогою розроблених вуглецевих каталізаторів можна одержувати кінцевий продукт зі зниженою в'язкістю при 95-100% - ному перетворенні і багаторазовому використанні одного і того ж каталізатора.

Вивчено каталітичну активність синтезованих вуглецевих матеріалів в модельних реакціях етерифікації оцтової кислоти бутанолом, гідролізу оцетоетилового ефіру і синтезу біодизеля. Знайдено, що найефективніше протікає процес гідролізу ефіру на всіх вуглецевих каталізаторах у порівнянні з реакцією Е. Модифіковане сіркою і фосфором вугілля було більш активне, ніж окиснені в Н-формі модифікації. Найбільш каталітично активними виявилися вуглецеві матеріали, протонну функціоналізацію яких проводили шляхом сульфування синтетичного вугілля з полімерної сировини (типу SS).

Встановлено, що кращі вуглецеві матеріали в модельних реакціях Е і ПЕ є одночасно і найбільш ефективними у виробництві біодизельного палива.

Виявлено, що залежність виходу продуктів гідролізу та Е від СО₂ на вуглецьвмісних каталізаторах, окиснених однаковою окисником, є не тільки лінійною, а ще й проходить через точку 0, що дає можливість визначати перспективність використання вуглецьвмісних матеріалів у реакції гідролізу та Е лише за однією точкою.

Запатентовано спосіб переестерифікації рослинних олій і / або жирів біологічного походження, на підставі якого розроблено і запатентовано установку для переестерифікації рослинних олій і / або жирів біологічного походження, найкращим каталізатором для якої є кільця Рашига з нанесеним на них кислотним фосфоровмісним вуглецевим матеріалом [1, 2].

Література:

- [1] Стрелко В.В., Денисович В.О., Федоришин О.С., Широков Д.О., Миронюк Т.І. Патент України №101360. Спосіб переестерифікації спиртами олії та/або жирів біологічного походження – Publ. 25.03.2013. Бюлетень No 6.
- [2] Денисович В.О., Бондар Р.В., Федоришин О.С., Стрелко В.В., Широков Д.О. Патент України №109799. Установка для переестерифікації рослинних олій і/або жирів біологічного походження – Publ. 12.10.2015. Бюлетень No 19.

Оцінка екологічного стану радіоактивного забруднення вод урановидобувних регіонів та шляхи вилучення неорганічних токсикантів

Бащак О.Є.

Відділ екологічної хімії

alexandraev@ukr.net

Для гірничопереробної та уранової промисловості України однією з головних екологічних проблем є забруднення водоносних горизонтів радіонуклідами та важкими металами. Уран та продукти його розпаду, які потрапляють у поверхневі та підземні води шкідливо впливають на здоров'я людини. ВООЗ встановлено норми вмісту ГДК урану у питній воді на рівні 30 мкг/л.

Для вилучення неорганічних токсикантів необхідною умовою є ґрунтовний аналіз та оцінка стану забруднення водоносних горизонтів урановидобувного і уранопереробного регіону України. Тому метою роботи було на основі вивченого хімічного складу забруднень хвостосховища та районів, що до нього прилягають показати можливість вилучення небезпечних токсикантів з використанням залізовмісних композиційних сорбентів.

В результаті розташування великої кількості промислових об'єктів та хвостосховищ в м. Жовті Води відбувається концентрація забруднюючих токсикантів у поверхневих та підземних водах. Хвостосховища уранопереробної промисловості характеризуються високою мінералізацією вод (до 11 г/л) та значним вмістом урану (2,5-9,9 Бк/л) [1]. Міграція цих речовин призводить до їх потрапляння в басейн р. Жовта та у джерела питного водопостачання.

Таблиця 1. Склад підземних вод району хвостосховища відходів уранового виробництва м. Жовті Води, мг/л:

Загальна твердість мг-еквівал/л	Ca ²⁺	Mg ²⁺	CO ₃ ²⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	Fe _{заг.}	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Мінералізація	U _{заг.}	pH
29	380	130	-	310	-	0,9	500	3300	5926	0,2	7,5

Для зниження негативного впливу токсикантів на водне середовище та покращення екологічного стану довкілля використовують різні методи очистки: осадження, окислення, ультрафільтрація, коагуляція, мембранне розділення та ін. В переважній більшості випадків лише за допомогою

сорбційного методу вдається досягти селективного та практично повного очищення вод від слідових кількостей небезпечних забруднювачів.

Тому для вилучення урану з забруднених вод нами були синтезовані залізовмісні композиційні сорбенти на основі пілардованого монтморилоніту.

Таблиця 2. Сорбційні характеристики залізовмісних композиційних сорбентів щодо сполук урану (VI)

Зразки	Коефіцієнти Ленгмюра			Коефіцієнти Френдліха		
	K_L	a_{max}	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Монтморилоніт	0,05	11,3	0,994	1,2	2,0	0,998
Fe-PILC/ Fe ^{0*}	0,04	57,9	0,991	5,4	1,9	0,998
Al-PILC/ Fe ^{0**}	0,13	41,2	0,996	9,4	3,0	0,979

* залізовмісний композиційний сорбент на основі Fe-пілардованого монтморилоніту

** залізовмісний композиційний сорбент на основі Al- пілардованого монтморилоніту

Високі сорбційні характеристики залізовмісного композиційного сорбенту обумовлені як сорбційними, так і відновними властивостями: іони урану (VI) відновлюються до урану (IV), який, утворюючи малорозчинний гідроксид, випадає в осад.

Природні та підземні води як правило містять іони-комплексоутворювачі природного (карбонати, фульвокислоти) та техногенного походження (ЕДТА і НТА). Показано, що навіть при еквімолярному вмісті комплексоутворюючих іонів у забруднених водах величини сорбції урану з використанням залізовмісного композиційного сорбенту практично не знижуються.

Таким чином, показано високу ефективність залізовмісних композиційних сорбентів щодо вилучення урану з реальних підземних вод і доцільність їх подальших випробувань для впровадження в природоохоронну практику захисту підземних вод від забруднень різної хімічної природи.

1. Корнілович Б.Ю., Сорокін О.Г., Павленко В.М., Кошик Ю.Й. Природоохоронні технології в урановидобувній та переробній промисловості / Норма: Київ, 2011. – 156 с.

Синтез і модифікування нанопоруватих вуглецевих матеріалів для конденсаторів подвійного електричного шару

Гоженко О.В.

Відділ наноструктурних вуглецевих матеріалів для акумулювання енергії
oleg.gozh@gmail.com

Властивості вугілля в електродному матеріалі визначають основні характеристики конденсаторів подвійного електричного шару (КПЕШ), а саме: ємність (енергію), опір (потужність), стабільність роботи тощо. Джерелом вугільних матеріалів є природні та синтетичні прекурсори, з яких одержують нанопорувате вугілля з заданими властивостями. Основні вимоги до вугільного матеріалу: велика поверхня, доступна для органічних електролітів, висока чистота, доступність та низька вартість.

Метою даної роботи була розробка методів оптимізації властивостей вугільних матеріалів для їх використання в складі електродів КПЕШ, що включала наступні задачі:

- синтез та дослідження нових нанопоруватих вуглецевих матеріалів;
- модифікація поруватої структури, тобто збільшення частки пор потрібного розміру, що задається розміром іонів електроліту;
- модифікація поверхні за рахунок введення гетероатомів для підвищення електрохімічної стабільності і зниження опору.

Методи: синтез нового або модифікація відомого вуглевмісного матеріалу в трубчатій або мікрохвильовій печі; вивчення поруватої структури за допомогою ізотерм сорбції-десорбції азоту при 77К; вивчення каталітичної активності в реакції розкладу пероксиду водню; випробування одержаних матеріалів в макетах КПЕШ за допомогою методів циклічної вольтамперометрії в двух- та трьох-електродних комірках, імпедансної спектроскопії та гальваностатичного циклювання.

Основні одержані результати, що будуть представлені в доповіді.

Мікрохвильова обробка з розтравлюючими агентами: мурашина чи оксалатна кислота, сорбована в порах вугілля. Показано збільшення розмірів пор та питомої поверхні з мінімальним обгаром; імпедансні спектри демонструють збільшення кількості доступних для електроліту пор.

Допування поверхні гетероатомами азоту (ZL302+меламін), в результаті чого відбувається зменшення внутрішнього опору макетів КПЕШ з цими матеріалами на 10%.

Допування поверхні гетероатомами фтору, за рахунок чого збільшується ємність вугільного матеріалу (робота виконується спільно з кафедрою фізичної хімії Київського університету ім. Т.Шевченка).

Вивчення вугільних матеріалів, одержаних з відходів деревини (в рамках співпраці з Інститутом хімії деревини, Латвія).

МЕЗОПОРУВАТІ НАНОКОМПОЗИТИ ЦИРКОНІЙСИЛІКАТУ ЯК ТЕРМОСТІЙКІ КАТІОНООБМІННИКИ ТА НОСІЇ КАТАЛІЗАТОРІВ

Кравченко М.В.

Відділ сорбції та тонкого неорганічного синтезу

nikolaikravchenko32@gmail.com

Змішані оксиди ZrO_2-SiO_2 є дуже важливими матеріалами з високою хімічною стійкістю до лужної корозії і низьким тепловим розширенням. Мезопоруваті силікати цирконію привертають велику увагу завдяки своїм цікавим властивостям для застосування в гетерогенному каталізі, фотокаталізі, керамічному склі і в процесах сорбції для очищення стічних вод, вилучення радіонуклідів з розчинів і в медицині як гомо- і ентеросорбенти.

Для приготування змішаних оксидів найбільш перспективним є технологія золь-гель, дозволяючи успішно контролювати властивості продукту. У ІСПЕ НАН України розроблено простий в технічній реалізації економічно доступний метод золь-гель синтезу сферично гранульованого мезопоруватого цирконійсилікату з використанням як прекурсорів доступних солей елементів і водних розчинів звичайних мінеральних основ і кислот. В роботі, як сіль цирконію використовували його карбонатний комплекс. При синтезі, в процесі утворення золю, змішування розчину цієї солі і метасилікату натрію проводили, витримуючи мольне співвідношення Zr / Si в межах 0,3 - 1,0. Перетворення золю в сферичні гранули гелю здійснювали шляхом диспергування його в органічне середовище, що не змішується з водою - ундекан.

Після промивання гранул гідрогелю з лугів, солей і слідів ундекану, перекладу зразків в активну Н-форму і сушки були отримані аморфні матеріали з бімодальною мікро/мезопоруватою структурою, які склалися з міцних сферичних гранул діаметром $\sim 200 - 500$ мкм. При збільшенні відносини Zr/Si частка мезопор була зменшена, а в матеріалі з відношенням Zr/Si (1,0) залишалися лише вузькі мезопори. Матеріали показали високу селективність для сорбції іонів Cs^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} та Ni^{2+} із іонних розчинів хлориду на фоні 0,01N NaCl. Це в значній мірі залежало від співвідношення Zr до Si в зразках.

Гідротермальна обробка (ГТО) гідрогелю 0,6 $Zr-Si$ в закритому автоклаві при 250 °C 5 год. приводила до збільшення його питомої поверхні до ~ 500 м²/г, зростання об'єму пор до $\sim 0,6$ м³/г і формування впорядкованої мезопоруватої структури із середнім діаметром пор в ~ 50 Å. Це викликало збільшення адсорбційної здатності зразка навіть при високих температурах реакції.

Зразок 0,6 $Zr-Si$ був досліджений як носій катализатора для модельної реакції дегідрування пропану (ДГП) в пропілен. Промислові катализатори цього процесу складаються з Cr_2O_3 або $Pi-Sn$, нанесених на Al_2O_3 . Вони відповідно токсичні або дорогі, втрачають активність за 1-3 роки роботи і

підлягають заміні. Діоксид цирконію розглядається як альтернативний активний інгредієнт або носій перехідних металів для каталізаторів ДГП. Однак величина його поверхні значно зменшується в процесі термообробки, але стабілізувати її можна створенням змішаного оксиду ZrO_2-SiO_2 .

Як активну фазу в роботі використовували V_2O_5 , який в кількості 10 мас. % наносили дифузією розчину солі $VOSO_4$ в матрицю гідрогелю 0,6 Zr-Si і піддавали попередній обробці. Як видно, зміна структури носія, що відбувається при цьому, сприяє зростанню виходу пропілену і отримання його значень більш високих, ніж відомі для промислових каталізаторів.

ВПЛИВ ДОМІШОК АЗОТУ НА ВЛАСТИВОСТІ НАНЕСЕНИХ ФОТОКАТАЛІЗАТОРІВ НА ОСНОВІ TiO₂

Санжак О.В.

Відділ окислювальних гетерогенно-каталітичних процесів

Sanzhakalena@bigmir.net

Фотокаталіз може бути однією з технологічних стадій очищення стічних вод промисловості від забруднень токсичними органічними речовинами, такими як феноли, формальдегід, органічні розчинники (ксілол, бензол, толуол) та ін. Відомо, що одним з найбільш популярних та активних фотокаталізаторів є діоксид титану. Недоліком цього каталізатору є поглинання лише УФ випромінювання, в той час як бажано використовувати видиме світло, в зв'язку з чим проводяться інтенсивні дослідження по його промотуванню різними домішками, в тому числі і азотом. Ще одним технологічним недоліком застосування TiO₂ є його використання у вигляді дисперсних порошків, а при постійному перемішуванні відбувається подрібнення частинок, а це веде до проблем з видаленням відпрацьованого каталізатора з реакційної суміші. З іншого боку, при фотокаталізі під дією опромінення знаходиться лише зовнішня поверхня каталізаторів, тому основна маса дисперсних зразків відіграє фактично роль носія. З цієї точки зору перспективним є створення нанесених фотокаталізаторів, в яких в якості носія можуть бути використані як механічно міцні гранули, так і пласкі профільні композити. Використання нанесених каталізаторів дає можливість збільшити їх робочу поверхню на яку падає випромінювання, підвищити їх термічну і механічну стійкість, та полегшити видалення з реакційної суміші.

В роботі було використано як металевий носій фольгу з нержавіючої сталі марки 12X18N10T (AISI 321). Для отримання нанесеного на металевий носій TiO₂ використовували метод іонної імплантації (доза імплантації $5 \cdot 10^{17}$ йон/м²). Структура і властивості отриманих зразків були досліджені за допомогою фізико-хімічних методів.

Дослідження синтезованих зразків методом РФА показало, що рентгенограми містять лише рефлекси площин (111), (200) та (220) фази аустеніту, які характерні для носія - нержавіючої сталі. Відсутність рефлексу від імплантованого титану та його сполук може вказувати на їх аморфний стан або незначну концентрацію в поверхневому шарі композиту.

Згідно з даними АСМ, імплантація титану веде до згладжування рельєфу вихідного носія, але при цьому формуються нові дефекти поверхні (глибина 200-240 нм), що обумовлює її більшу неоднорідність. Температурна обробка (600 °C) призводить до появи нових піків в середині існуючих западин.

Аналіз даних РФЕС для зразка з імплантованим на металічну фольгу титаном показав наявність в ньому як нітриду титану, так і його оксиду та оксинітриду.

Активність синтезованих зразків була досліджена в реакції фотодеструкції водного розчину бензолу (50 ГДК). Дослідження проводили в циліндричному реакторі (діаметр 9 см) з розміщеним по стінці зразком (імплантація з двох сторін носія) у вигляді стрічки висотою 10 см та зануреним термостатованим джерелом випромінювання. В якості джерела випромінювання використовували ртутну або натрієву лампи високого тиску, що дозволяло проводити дослідження як в УФ- так і видимому діапазоні. Аналіз продуктів реакції проводили на хроматографі SelmiChrom-2, обладнаним ПІД на колонці з нержавіючої сталі (довжина 1 м, діаметр 3 мм), заповненій Porapak Q.

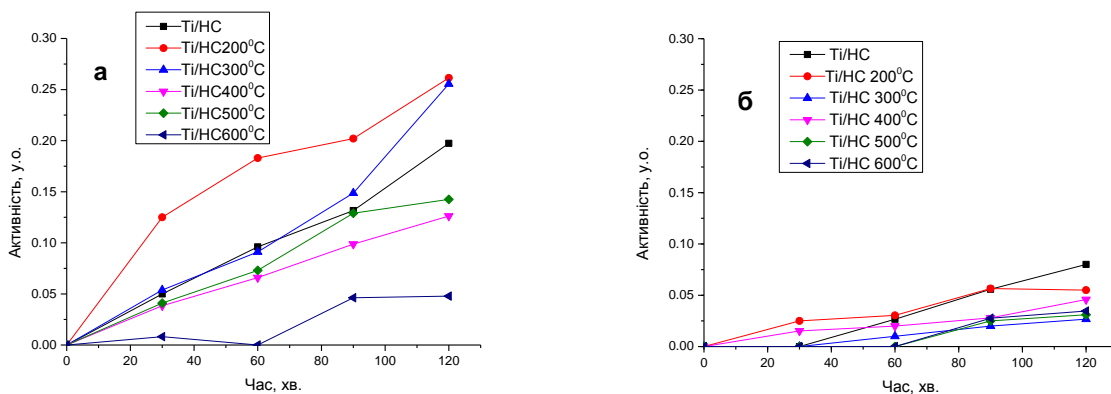


Рис.1. Фотодеструкція бензолу на TiO_2 нанесеному на фольгу при опроміненні УФ-світлом (а) та видимим (б).

При опромінюванні у видимому діапазоні світла було відмічено досить високу активність вихідного зразка, що складала 20% (Рис.1). Найактивнішими були зразки, прожарені при 200 і 300 °С (26 і 25% відповідно). Подальше підвищення температури обробки веде до суттєвого зниження активності зразків, що може бути пов'язане з видаленням сполук нітрогену імплантованих зразків.

Опромінення в УФ-спектрі показує протилежну активність. Практично відсутня активність вихідного зразка, але зростання температури обробки призводить до зростання активності.

Таким чином показано, що в результаті йонної імплантації Ti на поверхню нержавіючої сталі формується нанорозмірний шар імплантату, у вигляді рентгеноаморфної композиції, яка складається з оксиду, нітриду та оксинітриду титану.

Фотокаталітичні властивості нанокompatитів S/TiO₂

Бондаренко М.В.

Відділ окислювальних гетерогенно-каталітичних процесів

bondarenko_maryna@ukr.net

Останнім часом з'явилося багато робіт на тему допування TiO₂ неметалами, такими як N, S, C, F і т.д. [1, 2]. Таке модифікування може призвести до появи активності при опроміненні видимим світлом. Тому метою нашої роботи було отримання, охарактеризування та дослідження фотокаталітичної активності композитних матеріалів на основі діоксиду титану і сірки.

Порошки одержано золь-гель методом з використанням титан етилату та тіосечовини. Зразки було позначено як S/TiO₂ (кількість сірки варіювала) та досліджено з використанням методів РФА, СЕМ, ТЕМ, ВЕТ, UV-VIS та ІЧ-спектроскопії. Фотокаталітичну активність вивчали на прикладі модельної реакції деструкції катіонного барвника сафраніну Т у водних розчинах при УФ та видимому опроміненні. Виявлено, що при допуванні зразків сіркою формуються фази анатазу та рутилу. Піків, характерних для брукіту, не спостерігалось в жодному випадку. Визначено, що композити складаються з кристалітів розмірами від 9 до 11 нм.

Дослідження ізотерм сорбції-десорбції азоту для синтезованих зразків показало наявність петлі гістерезису, що свідчить про мезопорувату структуру порошоків. Ізотерми відповідають типу IV класифікації IUPAC для мезопористих матеріалів. Виявлено, що при збільшенні кількості сірки в зразках збільшується їх питома поверхня від 24 до 95 м²/г та середній об'єм пор від 0,05 до 0,21 см³/г.

Дослідження S/TiO₂ за допомогою ІЧ-спектроскопії показали наявність Ti-O-Ti, Ti-O, S = O, O₂, адсорбованої води, ОН-груп та вуглекислого газу. Також для цих зразків спостерігаються піки, які відносяться до валентних коливань С-Н і -СН₂ зв'язків.

Таблиця 1. Фотокаталітична активність досліджуваних зразків при руйнуванні сафраніну Т

Зразок	Адсорбція, %	УФ($k_d \times 10^{-4}$, с ⁻¹)	ВС ($k_d \times 10^{-4}$, с ⁻¹)
–	–	0,21	–
TiO ₂	–	2,90	–
1S/TiO ₂	1,3	1,27	0,68
2S/TiO ₂	3,0	0,61	0,35
3S/TiO ₂	4,6	0,96	0,54
4S/TiO ₂	2,5	1,76	0,81

Нанокмпозитні матеріали виявили більш високу фотокаталітичну активність при руйнуванні барвника сафраніну Т при УФ і видимому опроміненні порівняно з чистим діоксидом титану (табл. 1).

Фотокаталітична активність зразків не змінювалася протягом 5 циклів використання. Підвищення фотокаталітичної активності модифікованих зразків може бути пов'язана з міжфазовим розподілом зарядів, з участю добавок в інгібуванні процесу рекомбінації електронів та дірок, а також у подовженні тривалості їх існування.

Література:

1. S. Karmakar, S. Biswas, P. Kumbhakar, T. Ganguly, *Advanc. Mater. Let.* 8(2017)449.
2. M.V. Bondarenko, T.A. Khalyavka, S.V. Camyshan, I.S. Petrik, *Chem. Phys. Techn. Surf.* 7 (2016) 432.

СИНТЕЗ, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДОПОВАНОГО ДІОКСИДУ ОЛОВА

Самсоненко М.М.

Відділ окислювальних гетерогенно-каталітичних процесів

mashuna.08@gmail.com

Діоксид олова – широкозонний напівпровідник n - типу, який використовується в якості іонообмінників, фотокаталізаторів, матеріалів для газових сенсорів тощо. Широке використання SnO₂ зумовлене його властивостями, а саме: поруваною та кристалічною структурою, шириною забороненої зони та ін. Для регулювання необхідних фізико-хімічних властивостей діоксиду олова використовують різні методи синтезу та подальшої модифікації. Одним з таких методів є допування катіонами та аніонами, при якому відбувається введення добавок /дефектів в структуру оксиду олова (IV). Проте існуючі дослідження, що стосуються допування діоксиду олова, в основному висвітлюють використання цих матеріалів як фотокаталізаторів, активних в УФ-опроміненні. В той же час, можливість їх використання в якості фотокаталізаторів, активних при опроміненні видимим світлом, залишається недослідженим. Таким чином, метою цієї роботи є: 1) вивчення впливу сонохімічного допування на фізико-хімічні характеристики зразків діоксиду олова, отриманих шляхом гетерогенного та гомогенного осадження; 2) дослідження активності допованих зразків в процесах фотодеструкції водних розчинів барвників під дією видимого світла.

Допування здійснювалося шляхом ультразвукової обробки (УЗО) суміші вологого гелю з допуючою добавкою d- та f- металів у вигляді солей та оксидів (0,5-5% мас. у розрахунку на оксиди) при частоті 22 кГц і температурі 90°C протягом 2 годин з використанням низькочастотного ультразвукового генератора УЗД-22/44. Доповані зразки сушилися та піддавалися термообробці (ТО) на повітрі при 300 і 400°C. Режими ТО було обрано за результатами диференційного термічного аналізу (ДТА) та відповідають термічному розкладу солей, а також повному видаленню домішок.

Фізико-хімічні параметри вихідних та допованих зразків вивчали з використанням таких методів: рентгенофазового аналізу (РФА), ДТА, низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту, рентгенівської фотоелектронної та фотолюмінісцентної спектроскопії, ІЧ- та UV-Vis-спектроскопії, енергодисперсійної спектроскопії (ЕДС), скануючої та трансмісійної електронної мікроскопії. Випробування фотокаталітичної активності у видимій області було здійснено шляхом деградації водних розчинів барвників (родамін Б (РД), сафранін Т (СТ), метилоранж (МО)) та фенолу при дії видимого світла.

Вихідні зразки гелів відповідають складу оксигідроксиду олова з брутто формулою Sn₃O₄(ОН)₄. Встановлено, що ультразвукове допування та наступна термічна обробка призводять до видалення ОН-груп таким чином,

що отримані зразки мають склад, близький до SnO_2 . За результатами рентгенофазового аналізу, доповані після термічної обробки зразки мають більш досконалу кристалічну структуру, ніж вихідні зразки. Розміри кристалітів, розрахованих за формулою Шеррера, збільшуються 2-3 рази. Також, методом РФА не зафіксовано наявності окремих кристалічних фаз допуючих добавок, що свідчить про те, що допанти досить однорідно розподілені в структурі SnO_2 . Це підтверджується також даними ЕДС.

Дослідження методом адсорбції – десорбції азоту показують, що величина питомої поверхні для допованих зразків SnO_2 зменшується, а загальний об'єм та розмір пор дещо зростає. Крім того, частка мікропор в загальному об'ємі пор помітно скорочується та спостерігається утворення мезо – і макропор. Таким чином, порувата структура допованих зразків стає більш відкритою і доступною для молекул барвників.

На UV-Vis спектрах спостерігається батохромний зсув краю поглинання для всіх допованих зразків. За рахунок цього відбувається звуження ширини забороненої зони від 4.19eV до 2.65 eV для вихідного і допованого сріблом SnO_2 , відповідно. При цьому поглинання видимого світла збільшується до 40-50% порівняно з вихідними зразками. Ймовірно, це пов'язано з тим, що введення допантив призводить до створення нових підрівнів енергії в забороненій зоні.

Всі доповані зразки мають вищу фотокаталітичну активність у процесах деградації барвників та фенолу при видимому опроміненні порівняно з вихідними зразками. SnO_2 , допований сріблом, демонструє максимальну фотокаталітичну активність (Рис.1). Так, константа швидкості деградації родаміну Б зростає майже в 200 разів порівняно з вихідним зразком. Також, спостерігається висока активність цих зразків у процесах фотодеградації сафраніну Т, метилоранжу і фенолу (Рис.1).

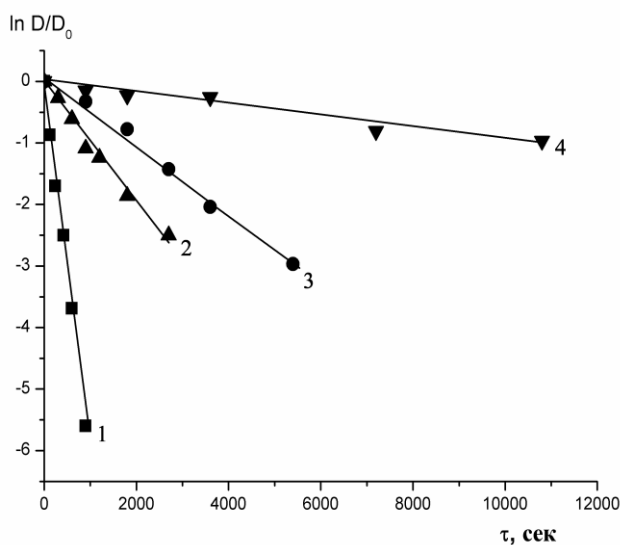


Рис.1. Кінетичні криві деградації в присутності зразка SnO_2 допованого сріблом після УЗО 90°C і ТО при 300°C для РД (1), СТ (2), МО (3) і фенолу (4).

Наукова конференція молодих учених ІСПЕ НАН України

(18 квітня 2019 р.):

збірник тез доповідей. – Київ, 2019. – 20 с.

Організаційний комітет конференції

к.х.н., Шаранда М. Є., н.с. Сачук О.В. м.н.с. Санжак О.В.

Надруковано 11 квітня 2019 р. Формат 60x84/16.

Наклад 10 примірників