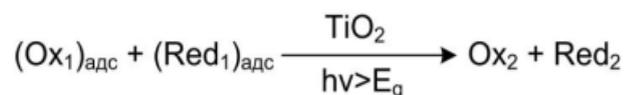


ПОШУК СПОСОБІВ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ФОТОІНДУКОВАНОГО КАТАЛІТИЧНОГО ОКИСЛЕННЯ ОРГАНІЧНИХ СУБСТРАТІВ

**Дрючко О.Г., Соловйов В.В., Бунякіна Н.В., Китайгора К.О.,
Захарченко Р. В. (м. Полтава)**

Останнім часом діоксид титану (TiO₂) привертає особливу увагу у зв'язку з новими унікальними перспективами його застосування у формі наноструктурованих матеріалів і нанокомпозитів з контрольованими морфологічними, фізико-хімічними та оптичними властивостями. TiO₂, який володіє високою хімічною і термічною стабільністю, а також домішковими рівнями в електронній структурі матеріалу, створюваними за рахунок заданого типу легування, є унікальним для побудови на його основі нових ефективних функціональних матеріалів, що застосовуються у фотокаталізі, фотовольтаїці, сенсориці, каталізі, для рідинної хроматографії та інших сферах.

Суть фотокаталітичних властивостей TiO₂ полягає в тому, що в об'ємі напівпровідникової частинки під впливом електромагнітного випромінювання генеруються електрон – діркові пари. При виході на поверхню частинки TiO₂ вони вступають в окислювально-відновні реакції з адсорбованими молекулами:



У цьому випадку частина електронів і дірок може здійснити рекомбінацію в масі або на поверхні TiO₂. Для ефективного перебігу фотокаталітичних процесів необхідно, щоб окислювально-відновлювальні реакції за участю пари електрон-дірка були ефективнішими, ніж процеси рекомбінації.

Добре відомі *переваги* використання такого фотокаталітичного способу очищення:

1) можливість окислити практично будь-які органічні речовини і також ряд неорганічних, таких як CO, H₂S, HCN, NH₃, NO_x та ін.;

2) метод працює при кімнатній температурі і атмосферному тиску;

3) можна окислювати навіть невеликі концентрації забруднювачів, очищення від яких іншими методами є економічно не вигідним;

4) для реалізації методу фотокаталітичного очищення не потрібні додаткові реагенти, тому що окислювачем є кисень повітря.

Однак для фотокаталітичного способу очищення повітря відомі і *ряд недоліків*, таких як:

1) порівняно невелика швидкість очищення;

2) необхідність використання джерел ультрафіолетового світла в разі, коли фотокаталізатором є діоксид титану;

3) низька адсорбційна здатність більшості простих фотокаталізаторів. Тому розробка нових фотокаталітичних систем, які долали б зазначені недоліки, є предметом нагального ряду сучасних досліджень.

Методологія одержання шаруватих фотокаталітично активних титанатів з використанням РЗЕ-вмісних нітратних прекурсорів методами «м'якої хімії»

Для пошуку способів хімічного модифікування центрів фотокаталітичного окиснення, на основі високодисперсного TiO₂ анатазної модифікації, у роботі послідовно вирішувалися наступні завдання:

1. вивчення механізмів перетворень у системах координаційних нітратних прекурсорів РЗЕ і лужних металів, у ході формування поліфункціональних фотокаталітично активних шаруватих оксидних матеріалів;

2. розроблення методології і виготовлення зразків фотокаталізаторів на основі TiO₂ анатазної модифікації і композиційних зі структурою тришарового титанату K₂Ln₂Ti₃O₁₀ з їх двостадійним нанесенням і формуванням на структуровані металеві носії;

3. вивчення кінетичних закономірностей реакцій тестового фотокаталітичного окислення парів органічних речовин (на прикладі етанолу) в статичному реакторі;

4. встановлення технологічно-функціональних залежностей; керованого модифікування властивостей одержуваних цільових продуктів.

Модифікування поверхні дисперсій TiO_2 анатазної модифікації у продуктах термолізу координаційних нітратів

Аналіз результатів дослідження, із власного вивчення модельної системи [1] і системний аналіз відомостей, отриманих із наукових публікацій за тематикою роботи, засвідчує про те, що позитивною особливістю використання вказаних РЗЕ-вмісних нітратних систем порівняно з іншими легкорозчинними системами хлоридів, оксалатів є те, що конкуруючі іонно обмінні взаємодії приводять до легкого утворення цілого класу аніонних координаційних сполук Ln^{3+} з атомами кисню (донорами електронів) NO_3^- - груп (лігандів) усього природного ряду рідкісноземельних елементів, з усіма катіонами лужних металів, а ще до того ж стійких, як у розчинах, так і у розплавах. Це дозволяє здійснювати технологічні перетворення з низькими енергетичними затратами (внаслідок малого значення енергії активації процесів комплексоутворення Ln^{3+} з планарними малими за розміром NO_3^- - групами). Комплексні сполуки легкоплавкі, малоагресивні, елементів церієвої підгрупи – нелеткі. Це дозволяє працювати при більш низьких температурах, розширюється температурний діапазон стійкості комплексних частинок.

Вплив сформованих зразків-фотокаталізаторів (зі структурою тришарового титанату $Me_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($Me - K; Ln - Nd$)) на кінетику окислення парів органічних речовин, на прикладі етанолу

Логічним практичним застосуванням й апробуванням одержаного комплексу емпіричних знань про сумісну поведінку і властивості складових компонентів в досліджуваних системах було розроблення одного із можливих

способів нанесення і формування композиційних фотокаталітично активних покриттів на структуровані металеві носії (для мінімізації внеску адсорбційної складової у загальний ефект комплексного перетворення) із дисперсій субмікронних розмірів анатазної фази TiO_2 і подібних частинок з модифікованими властивостями їхнього поверхневого шару. Послідуючого проведення їхнього порівняльного тестового випробування на активність у процесах фото деструкції парів органічних речовин (на прикладі етанолу) у повітряному середовищі під впливом УФ опромінення. Модифікування активності центрів окислення об'єктів здійснювали дво стадійним термо обробленням зразків, з роздільним етапуванням процесів: 1) нанесенням і фіксуванням покриттів на основу із водно-суспензійних систем TiO_2 і розчинних нітратних прекурсорів Ln та лужних металів, взятих у заданих співвідношеннях; 2) формуванням дифузійних потоків на міжфазних границях складових гетерогенних композиційних систем та регулюванням складу й умов перероблення розплавів нітратних прекурсорів (з метою створення сприятливих умов для асоціації титанатів з шаруватою структурою $\text{Me}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$). Такі композиційні системи являються кристалізаційно-конденсованими структурами твердіння.

На підготовчих стадіях термо-оброблення вихідних водно-суспензійних систем із заправкою компонентного складу розчинних нітратних попередників у співвідношенні, що відповідає утворенню тришарового перовскітоподібного титанату $\text{Me}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$, Me – Li, Na, K; Ln – La - Nd), відбувається видалення розчинника із пересиченого дисперсійного середовища, і згідно з вивченою політермічною діаграмою розчинності (перетворення в області концентраційної конгруентності) поступове виділення зародків кристалів лужних координаційних нітратів Ln. Подальше нагрівання цих проміжних новоутворених фаз, веде до їх плавлення і послідуючого розкладання, з виділенням оксидів азоту і кисню.

В [2] встановлено, що перехід субмікронного порошку діоксиду титану з анатаза в рутил відбувається при 750-850 °С, а роль первинних елементів структури в таких дисперсних об'єктах грають частки порошку. (Для довідки в [3] наводяться інші дані такого температурного перетворення 500 – 600 °С).

TiO₂ (анатаз), у досліджуваній багатокомпонентній гетерогенній системі, веде себе хімічно індиферентно по відношенню до складових структурних компонентів до моменту зародження у продуктах термолізу розплаву нітратних координаційних прекурсорів слабо закристалізованих хімічно активних частинок подвійних оксидів MeLnO₂ (Me₂O·Ln₂O₃) [4]. При збільшенні енергії активації системи (t > 520 °С) і, відповідно, енергії теплового руху структурних елементів – виникає можливість їх зближення на більш короткі відстані, проявляється зміцнення координаційного хімічного зв'язку між складовими катіонами відповідних металів і атомами кисневих аніонів, з утворенням перовскіподібних, в тій чи іншій мірі, катіоно-впорядкованих тришарових оксидних структур Me₂Ln₂Ti₃O₁₀ з набором притаманних їм властивостей.

В роботі дослідження фотокаталітичної активності синтезованих матеріалів проводили на прикладі тестової реакції окислення парів етанолу в статичному реакторі. Процес відбувається з утворенням в газовій фазі проміжного продукту – ацетальдегіду, який в кінцевому рахунку повністю окислюється до CO₂. Для сформованих композиційних фотокаталізаторів спостерігалось збільшення швидкості окислення субстрату, в порівнянні з чистим TiO₂. В результаті це призводило до зменшення часу видалення субстрату та інтермедіату з газової фази та зниження максимальної концентрації ацетальдегіду в останній.

Таблиця 1

Результати експериментального оцінювання умовної активності зразків фотокаталізаторів

Катіоно-впорядкований тришаровий K ₂ Nd ₂ Ti ₃ O ₁₀	TiO ₂ (модифікація анатазу)
S=218 см ²	S=395 см ²
t = 18,8°C	t = 19,0°C

$\tau_{\Sigma} = 40$ хв.	$\tau_{\Sigma} = 128$ хв.
$\Delta\text{CO}_2 = 114$ ppm	$\Delta\text{CO}_2 = 108$ ppm
$v_{\text{сер.}} = 2,85$ ppm/хв.	$v_{\text{сер.}} = 0,84$ ppm/хв.
$v_{\text{сер. акт.}} = 13,1 \cdot 10^{-3}$ ppm/см ² ·хв.	$v_{\text{сер. акт.}} = 2,1 \cdot 10^{-3}$ ppm / см ² ·хв.

Катіоно-впорядковані тришарові композиційні матеріали $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, за відповідних умов, можуть виступати альтернативами TiO_2 анатазної модифікації, умовний питомий показник активності яких у 6,2 рази вищий у порівнянні з такою характеристикою діоксиду титану.

Одержані відомості дозволяють оптимізувати умови формування катіоно-впорядкованих шаруватих титанатів; з'ясувати умови і виявити температурний діапазон застосування даного класу сполук. Отримані власні і літературні фізико-хімічні, термохімічні та структурні дані, а також результати їх інтерпретації є етапом розвитку експериментальної і теоретичної наукової бази даних, про шаруваті сполуки і процеси з їх участю.

Досліджуваний клас шаруватих сполук є перспективною основою для створення поліфункціональних матеріалів з унікальними властивостями. Вони визначаються двовимірним характером побудови міжшарового простору, спотворенням структури титан-кисневих октаєдрів перовскітового шару і високою рухливістю катіонів лужних металів. Такі їх властивості можуть знайти своє застосування в інноваційних областях науки, техніки, енергетики, електроніки, екології.

Список використаних джерел:

1. Storozhenko D., Dryuchko O., Golik Yu., Kytaihora K., Gornitsky I., Misko A. (2019). Monitoring activity of the CO₂ emission objects system components in formation of the air mass in individual closed premises. *Academic journal. Series: Industrial Machine Building, Civil Engineering*, 2(53), 157-170. <https://doi.org/10.26906/znp.2019.53.1907>
2. Cromer, D.T., Herrington, K. (2005). *Journal American Chemical Society*. 77(18). 4708.
3. Hanaor, D.A.H. and C.C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, 2010. 46(4): p. 855-874.
4. Kudrenko, E. O., Shmyt'ko, Y. M., Strukova, H. K. (2008). *Fyzyka tverdoho tela*, 50(5), 924.