

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ ім. Л.В. ПИСАРЖЕВСЬКОГО**



РОМАНОВСЬКА НАТАЛІЯ ІВАНІВНА

УДК 544.022, 541.145

**ОДЕРЖАННЯ, БУДОВА І ФОТОКАТАЛІТИЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУР TiO₂,
ДОПОВАНИХ С, N, F, S**

02.00.04 – фізична хімія

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата
хімічних наук

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського Національної академії наук України

Науковий керівник:

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник

Манорик Петро Андрійович

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,
завідуючий відділом фізико-неорганічної хімії

Офіційні опоненти:

член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук, професор

Слободяник Микола Семенович

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
завідуючий кафедрою неорганічної хімії

кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник

Смірнова Наталія Петрівна

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,
завідуюча лабораторією фотоніки оксидних наносистем

Захист відбудеться “21” грудня 2021 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.190.01 в Інституті фізичної хімії ім.Л.В. Писаржевського НАН України за адресою 03028, Київ-28, проспект Науки, 31.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України за адресою 03028, Київ-28, проспект Науки, 31, або на сайті Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України за посиланням <http://www.inphyschem-nas.kiev.ua/>

Автореферат розіслано “18” листопада 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
доктор хімічних наук, професор



Я.Д. Лампека

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Матеріали на основі TiO_2 характеризуються високою фотокаталітичною активністю (ФКА^{UV}) при опроміненні світлом ультрафіолетового діапазону (UV) в окисно-відновних процесах, які відбуваються при фотолізі води з виділенням H_2 , при фотоокисненні забруднювачів води (органічні сполуки, бактерії тощо) та повітря (фотоокиснення CO, фотовідновлення CO_2 тощо). Разом з тим, велика ширина забороненої зони TiO_2 ($E_g \sim 3,2$ eV для анатазу), а також швидка рекомбінація розділених фотогенерованих носіїв заряду (e^-/h^+) обмежують можливості практичного використання TiO_2 . Для усунення цих недоліків, зокрема розширення для TiO_2 спектрального діапазону поглинання у видиму область ($\lambda > 388$ нм), покращення ФКА^{VIS} при опроміненні світлом видимого діапазону (VIS) запропоновано ряд підходів (сенсibilізація барвниками, допування катіонами металів, одержання гетеронаноструктур з різними напівпровідниками та вуглецевими матеріалами тощо), серед яких допування і, особливо, кодопування неметалами (НМ=C, N, F, S), виявилось більш ефективним, порівняно з іншими підходами. Згідно існуючих уявлень, допування TiO_2 неметалами може бути замісним (заміщення кисню або титану в ґратці), міжвузловим (атом допantu зв'язаний з атомом титану через атом (або атоми) кисню в ґратці), змішаним (замісне та міжвузлове), а також поверхневим (як у випадку C і S, відповідно, карбонат та сульфат іони на поверхні). На сьогодні залишаються дискусійними питання стосовно реалізації того чи іншого типу допування в НМ- TiO_2 і стану допantів, які сильно залежать від методу синтезу та постсинтетичної обробки і впливають на E_g і ФКА^{VIS}. Тип допування, особливо наявність НМ у складі поверхневих груп, може впливати також на фазовий склад, кристалічність, морфологію, адсорбційні властивості таких матеріалів і, відповідно, на їх ФКА^{VIS}. Однак, в літературі цим питанням не приділено належної уваги і не виявлено чітких кореляцій або залежностей між ФКА^{VIS} та зазначеними вище характеристиками. Створення кодопованих НМ- TiO_2 матеріалів, які придатні до використання як фотокаталізатори для процесів фотоокиснення органічних сполук при опроміненні світлом видимого діапазону має на меті суттєве покращення ФКА зазначених матеріалів в процесах очищення води та повітря від забруднювачів при опроміненні сонячним світлом. Для досягнення поставленої задачі важливим є не лише оптимізація умов синтезу кодопованих неметалами наноструктур TiO_2 , а й визначення основних фізико-хімічних факторів, що впливають на їх хімічний та фазовий склад, морфологію, текстуру та виявлення залежностей між ФКА і фізико-хімічними характеристиками цих матеріалів. Отже, визначення впливу природи прекурсора неметалу, складу реакційної суміші, температури кальцинування на хімічний та фазовий склад, морфологію, адсорбційні та фотокаталітичні властивості наноструктур TiO_2 , кодопованих неметалами, що забезпечують високу ФКА, є актуальною задачею як з фундаментальної, так і прикладної точки зору.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась в рамках відомчої тематики відділу фізико-неорганічної хімії Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України «Розробка фізико-хімічних засад функціоналізації наночастинок металів різними лігандами для одержання металоксидних та металорганічних каркасних нанокомпозитів різної морфології» (№ держреєстрації 0112U001196), «Одержання та функціональні властивості нанокомпозитів на основі діоксиду титану, метал-органічних каркасів з наночастками металів, поліоксометалатів, барвників» (№ держреєстрації 0116U00060), «Композити на основі допованих наноструктур TiO_2 і координаційних полімерів: синтез, фазовий склад, морфологія та функціональні властивості» (№ держреєстрації 0120U102376)

Мета і задачі дослідження Метою дослідження було з'ясування впливу мольних співвідношень прекурсора неметалу (НМ) та тетрабутоксиду титану в золь-гель реакційних

сумішах і температури кальцинування на хімічний та фазовий склад, морфологію та розміри наночастинок і кристалітів, адсорбційні та спектральні властивості кодопованих наноструктур NM-TiO_2 ($\text{NM}=\text{N}, \text{C}, \text{F}, \text{S}$), а також з'ясування впливу цих характеристик на фотокаталітичну активність одержаних наноструктур в процесах фотодеградації антибіотиків (цефтазидим {CFT}, доксициклін {DC}, тетрациклін {TC}) та барвників (метиленовий блакитний {MB}, метилоранж {MO}).

Для досягнення поставленої мети слід було вирішити наступні завдання:

- з'ясувати вплив умов гідротермального золь-гель синтезу, природи прекурсорів кодопантів, мольних співвідношень (X) прекурсорів кодопантів та буюксида титану, температур кальцинування (T_K) на хімічний та фазовий склад, морфологію та розміри наночастинок і кристалітів, адсорбційні та спектральні властивості наноструктур NM-TiO_2 , кодопованих ($\text{NM}=\text{N}, \text{C}, \text{F}, \text{S}$);

- з'ясувати вплив кількості та стану допанту в кодопованих NM-TiO_2 наноструктурах на їх фазовий склад, розміри кристалітів та наночастинок, морфологію та здатність до агломерації, текстуру, спектральні властивості;

- з'ясувати вплив фазового складу, вмісту анатазу та розмірів його кристалітів, морфології та розмірів наночастинок, текстури, кількості та стану допанту, спектральних властивостей на фотокаталітичну активність NM-TiO_2 в рідиннофазних процесах фотоокиснення антибіотиків ({CFT}, {DC}, {TC}) і барвників ({MB}, {MO}) та газофазних процесах (фотоокиснення CO та фотовідновлення CO_2);

- встановити умови гідротермального золь-гель синтезу кодопованих ($\text{C}, \text{N}, \text{F}, \text{S}$) наноструктур NM-TiO_2 із заданими фізико-хімічними властивостями, які забезпечують їх придатність до використання як фотокаталізаторів для процесів фотоокиснення антибіотиків та барвників при опроміненні світлом видимого діапазону.

Об'єкти дослідження: наноструктури TiO_2 , кодоповані неметалами $\text{C}, \text{N}, \text{F}, \text{S}$.

Предмет дослідження: умови та особливості формування наноструктур TiO_2 , допованих та кодопованих неметалами $\text{N}, \text{C}, \text{F}, \text{S}$, їх хімічний та фазовий склад, морфологія, розміри кристалітів, текстура, ФКА та їх залежності від X та T_K .

Методи дослідження: рентгенофазовий (РФА), термогравіметричний (ТГА) та елементний (ЕА) аналіз, рентген-флюоресцентний аналіз, інфрачервона (ІЧ), спектроскопія електронного парамагнітного (ЕПР) та ядерного магнітного (^{19}F ЯМР) резонансу, електронна (ЕС) та рентгенфотоелектронна спектроскопія (РФЕС), скануюча (СЕМ) та просвічуюча (ПЕМ) електронна мікроскопія, об'єметричний адсорбційний метод, термопрограмова десорбція з мас-спектрометричним контролем (ТПД-МС).

Наукова новизна одержаних результатів

Вперше показано, що використання малих мольних співвідношень ($X \leq 0,07$) прекурсорів фтору (NH_4F або $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$) та титану ($\text{Ti}(\text{BuO})_4$) в реакційній суміші (РС), дозволяє одержати гідротермальним золь-гель методом кодоповані (X) $\text{C}, \text{N}, \text{F}_{\text{NH}_4\text{F}}\text{-TiO}_2(180/T_K)$ і (X) $\text{C}, \text{N}, \text{F}_{\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}}\text{-TiO}_2(180/T_K)$ дрібнокристалічні наногетероструктури анатаз/брукіт. Ці структури демонструють високу ФКА^{UV/VIS}{DC}, яка зменшується із зростанням X внаслідок зникнення фази брукіту, зменшення питомої площі поверхні, вмісту міжвузлового вуглецю і збільшення розмірів кристалітів.

Встановлено, що в результаті кальцинування (450°C) пластинчастих наноструктур (X) $\text{C}, \text{F}_{\text{HF}}\text{-TiO}_2(180/0)$ внаслідок руйнування $\equiv\text{Ti-F}$ зв'язків утворюються сфероїдальні частинки, збільшуються розміри кристалітів анатазу, утворюються Ti^{3+} центри (кисневі вакансії), які зумовлюють ФКА^{UV} (X) $\text{C}, \text{F}_{\text{HF}}\text{-TiO}_2(180/450)$ в газофазних процесах фотовідновлення CO_2 до CH_4 ($R=13$ мкмоль \cdot год⁻¹ \cdot г⁻¹) та фотоокиснення CO до CO_2 ($R_{60}=52,4$ %), яка

змінюється із зростанням X екстремально (при $X=0,92$) симбатно із змінами кількості Ti^{3+} центрів.

Показано, що додавання до РС невеликих порцій води з постійною швидкістю, дозволяє одержувати дрібнокристалічні наноструктури $NM-TiO_2$ з розвиненою поверхнею і високою $\Phi KA^{VIS}\{DC, TC, MB\}$.

Встановлено, що використання оцтової кислоти (НАс) як прекурсора вуглецю дозволяє одержати доповані наноструктури $(X)C_{НАс}-TiO_2(120/T_K)$ з великою площею поверхні ($S_{ВЕТ}>200 \text{ м}^2/\text{г}$) і в яких фазовий перехід анатазу в рутил відбувається при $T \geq 900^\circ\text{C}$. Встановлено, що зростання X для $(X)C_{НАс}-TiO_2(120/T_K)$ при $T_K=370$ або 500°C зумовлює екстремальні зміни $\Phi KA^{UV/VIS}\{DC, TC\}$, яка в 1,5 - 2 рази перевищує відповідні показники для стандарту TiO_2 Evonik P-25, і змінюється симбатно з величиною питомої площі поверхні. На прикладі $(12)C_{НАс}-TiO_2(120/T_K)$ показано, що $\Phi KA^{UV/VIS}\{DC, TC\}$ знижується зі збільшенням T_K внаслідок збільшення розмірів кристалітів, зменшення питомої площі поверхні і вмісту вуглецю.

Вперше встановлено, що отримані в присутності тіосечовини (ТУ) наноструктури $(X)C_{S_{TU}}-TiO_2(120/0)$ містять $Ti-SH$ групи, які в результаті кальцинування окиснюються з утворенням міжвузлової сірки (S^{6+}) та поверхневого сульфату, а об'єм елементарної комірки допованого анатазу зі збільшенням T_K , внаслідок змін співвідношення C/S , змінюється екстремально. Показано, що $\Phi KA^{VIS}\{DC; CFT\}$ для $(X)C_{S_{TU}}-TiO_2(120/T_K)$ змінюється симбатно зі змінами об'єму елементарної комірки, які обумовлені змінами вмісту міжвузлових S - та S - допантів, що забезпечують поглинання світла видимого діапазону, а також поверхневих SO_4^{2-} , які покращують розділення електрон-діркових пар та пригнічують їх рекомбінацію. Встановлено, що в мезопористих дрібнокристалічних наноструктурах $(X)C_{S_{TU}}-TiO_2(120/450)$ зі зростанням $X=TU/Ti(BuO)_4$ $\Phi KA^{UV/VIS}\{DC; CFT\}$ змінюється симбатно зі змінами вмісту анатазу.

Показано, що в дрібнокристалічних сфероїдальних наноструктурах $(X)C_{S_{H_2SO_4}}-TiO_2(120/370)$ із зростанням X зменшується вміст анатазу, розміри його кристалітів, змінюється морфологія, мікрomezопориста структура трансформується в мезопористу та непористу, екстремально змінюється питома площа поверхні, що пов'язано з утворенням $TiOSO_4 \cdot xH_2O$. Встановлено, що зі зростанням X , $\Phi KA^{UV}\{TC\}$ змінюється симбатно із змінами вмісту анатазу, а $\Phi KA^{VIS}\{TC\}$ знижується із зменшенням вмісту міжвузлового C та C/S .

Практичне значення одержаних результатів Запропоновані в роботі способи одержання наноструктур TiO_2 , захищені чотирма патентами України на винахід та чотирма патентами України на корисну модель, а також визначені умови одержання наноструктур $NM-TiO_2$, допованих та кодопованих NM ($NM=C, N, F, S$), із заданим фазовим складом, морфологією, текстурою, вмістом допантів, можуть бути основою для створення ефективних фотокаталізаторів для очищення води та повітря від забруднювачів з використанням світла видимого діапазону.

Особистий внесок здобувача. Основні експериментальні результати одержано особисто автором. Постановка задач дослідження і обговорення одержаних результатів проводилися спільно з науковим керівником роботи д.х.н. П.А. Манориком. Дослідження методом ТГА проводилися спільно з д.х.н. Н.Ю. Струтинською, ТПД-МС – з к.х.н. О.А. Бедою (Київський національний університет ім. Тараса Шевченка), методом СЕМ – з А.В. Тереміленко та В.І. Сапсаєм, методом ПЕМ – з С.М. Щербаковим (Інститут ботаніки ім. М.Г. Холодного НАН України), методом РФЕС - О.В.Селіщевим та др. Д.Р.Т. Цан (D.R.T. Zahn) (Технічний університет Кемніца, Німеччина), методом ад-/десорбції азоту – з м.н.с. П.С.Яремовим, дослідження фотокаталітичної активності з хроматографічним контролем – з к.х.н. М.Л. Овчаровим та А.М. Міщурою,

в розрахунках вмісту додаткових фаз в кодопованих наноструктурах TiO_2 брав участь к.х.н В.М. Гребенніков.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи були представлені на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях, зокрема на III міжнародній (XIII українській) науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення»-2020 (Вінниця, 2020); XXI Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2020); Ukrainian Conference with international participation "Chemistry, Physics and Technology of Surface" dedicated to the 90th birthday of Aleksey Chuiko, Academician of NAS of Ukraine (Kyiv, 2020); VII International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (Lviv, 2020); Всеукраїнській конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика і технологія поверхні», присвяченої 35-річчю з дня заснування Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України (Київ, 2021); та XLVII, XLVIII, XLIX, L конференціях молодих вчених і спеціалістів Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України у 2016, 2017, 2018, 2019 роках.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 4 статті і тези 9 доповідей на вітчизняних і міжнародних конференціях, одержано 4 патенти України на корисну модель та 4 патенти України на винахід.

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних джерел (196 найменування) і 2 додатків. Робота викладена на 165 (включно з додатками 176) сторінках машинописного тексту, містить 64 рисунки, 17 (включно з додатками 19) таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступній частині** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та основні задачі дослідження, приведено перелік основних результатів.

У **першому розділі** наведено огляд літератури за темою дисертації. Проведено короткий аналіз щодо типів допування TiO_2 неметалами, допованих та кодопованих НМ- TiO_2 наноструктур, синтетичних підходів до їх формування. Розглянуто основні фізико-хімічні властивості допованих та кодопованих наноструктур, переваги і недоліки синтетичних підходів щодо отримання НМ- TiO_2 , виокремлено метод гідротермального золь-гель синтезу.

У **другому розділі** наведено опис методик синтезу НМ- TiO_2 та експериментальні методи їх характеристикації та тестування фотокаталітичної активності.

У **третьому розділі** наведено результати дослідження впливу співвідношення (X) прекурсорів, що містять фтор ($\text{P}_F=\text{HF}$, NH_4F , $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$), та $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ ($X=\text{P}_F/\text{Ti}(\text{OBU})_4$) в РС, з якої гідротермальним (180°C) методом з наступним кальцинуванням ($T_k=450^\circ\text{C}$) одержано доповані наноструктури НМ- TiO_2 на хімічний та фазовий склад, кількість та стан допантів, розміри кристалітів та наночастинок і їх морфологію, електронну будову, адсорбційні властивості та ФКА^{UV/VIS}{DC, MO}, газофазного фотовідновлення CO_2 до CH_4 і фотоокиснення CO до CO_2 . Згідно (рис. 1) із збільшенням X (0,62-1,54) в РС в $(X)\text{C}_x\text{F}_{\text{HF}}\text{-TiO}_2(180/0)$ вміст анатазу (A, %) (JCPDS 21-1272) зростає (48-68%), а розмір його кристалітів зменшується (15-13 нм). Уширення (004) і звуження (200) рефлексів свідчить про наявність відкритих (001) граней, кількість яких для $X=0,92$ досягає ~70%. Ці наноструктури (рис. 2 а, б) мають пластинчасту (30x30 нм) морфологію і згідно ЕА, ЕС та ІЧ, окрім поверхневих $\equiv\text{Ti-F}$ (с.п~890 cm^{-1} в ІЧ) містять також міжвузловий С, вміст якого із збільшенням X зростає і який забезпечує чутливість цих матеріалів до видимого світла без змін ширини E_g . Висока

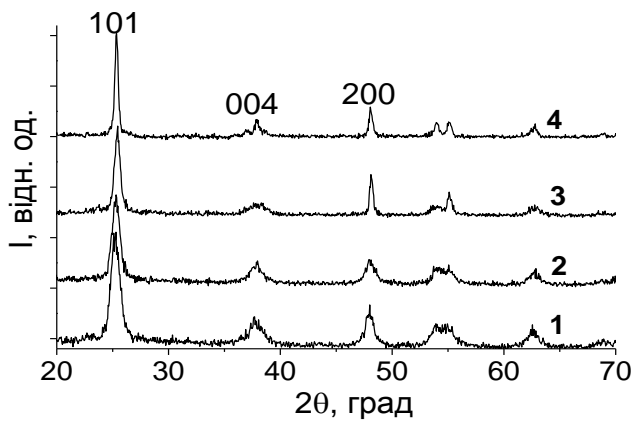
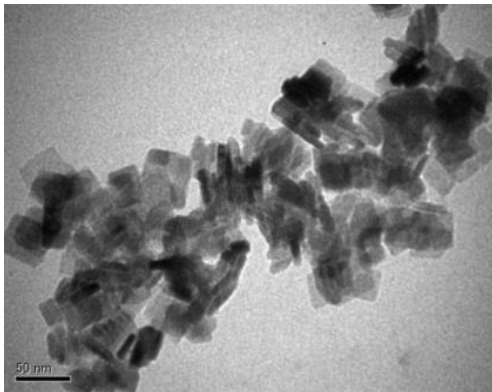
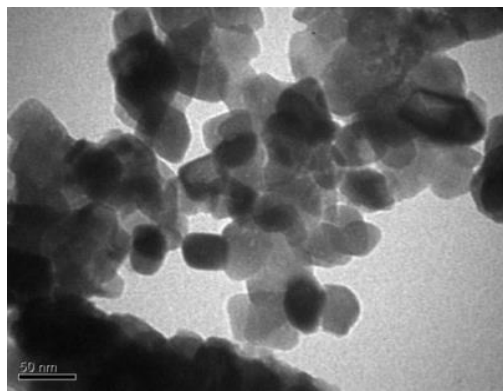


Рис.1. Дифрактограми зразків $(X)C,F_{HF}TiO_2(180/0)$ (1, 3) та $(X)C,F_{HF}TiO_2(180/450)$ (2, 4), де $X=0$ (1, 2) та $X=0.92$ (3, 4)

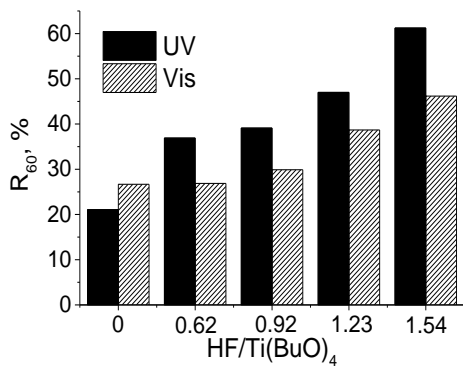
Гідротермальним методом із використанням ізопропанолу та $NH_4F \cdot HF$ (або NH_4F) як більш дружніх до довкілля прекурсорів фтору, ніж HF , при $X=0,05-0,27$ (менших на порядок, ніж для HF) одержано нові наноструктури $(X)C,N,F_{NH_4F \cdot HF}TiO_2(180/0)$ та $(X)C,N,F_{NH_4F}TiO_2(180/0)$ з вмістом анатазу близько 50%. Крім того, зразки з $X=0,05$ ($NH_4F \cdot HF$) (рис.3 а) та $X=0,07$ (NH_4F) містять менше брукіту (JCPDS 29-1360) (відповідно 5% і 10%), ніж нульовий зразок (15%), і анатазу (54% і 52%) (рис.3 а, криві 1, 2, врізка).



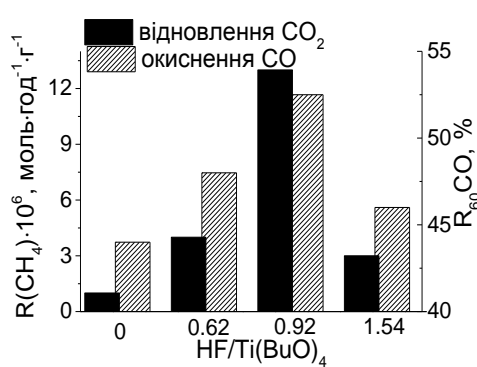
а



б



в



г

Рис.2. ПЕМ зображення $(0,92)C,F_{HF}TiO_2(180/0)$ (а) та $(0,92)C,F_{HF}TiO_2(180/450)$ (б), ФКА^{UV/Vis}{DC} (в) та ФКА{CO, CO₂} (г)

ФКА^{UV/Vis}{DC} (рис. 2 в) для $(X)C,F_{HF}TiO_2(180/0)$, яка зростає із збільшенням X , кількості поверхневих $\equiv Ti-F$ та $Ti-OH$ і зменшенням розмірів кристалітів, а у випадку ФКА^{Vis} ще й зростанням вмісту міжвузлового C , що може призвести до зменшення ступеня електрон-діркової рекомбінації і, відповідно, підвищення ФКА. Сфероїдальні частинки ($d \sim 30$ нм) складаються з пластинок з оплавленими краями (рис. 2 б), в $(X)C,F_{HF}TiO_2(180/450)$, порівнянно з $(X)C,F_{HF}TiO_2(180/0)$, згідно даних ЕСП, істотно зменшується вміст міжвузлового C , який забезпечує поглинання світла у видимій області.

При $X \geq 0,1$ (рис. 3 а, крива 3) фаза брукіту відсутня, оскільки, як відомо, фтор блокує його утворення, А, % практично не змінюється (52-57%), зростають розміри кристалітів (12-20 нм) та наночастинок пластинчастої морфології. Наявність міжвузлових допантів (C та N) забезпечує здатність $(X)C,N,F_{NH_4F}TiO_2(180/0)$ і $(X)C,N,F_{NH_4F \cdot HF}TiO_2(180/450)$ поглинати світло видимого діапазону без істотних змін E_g .

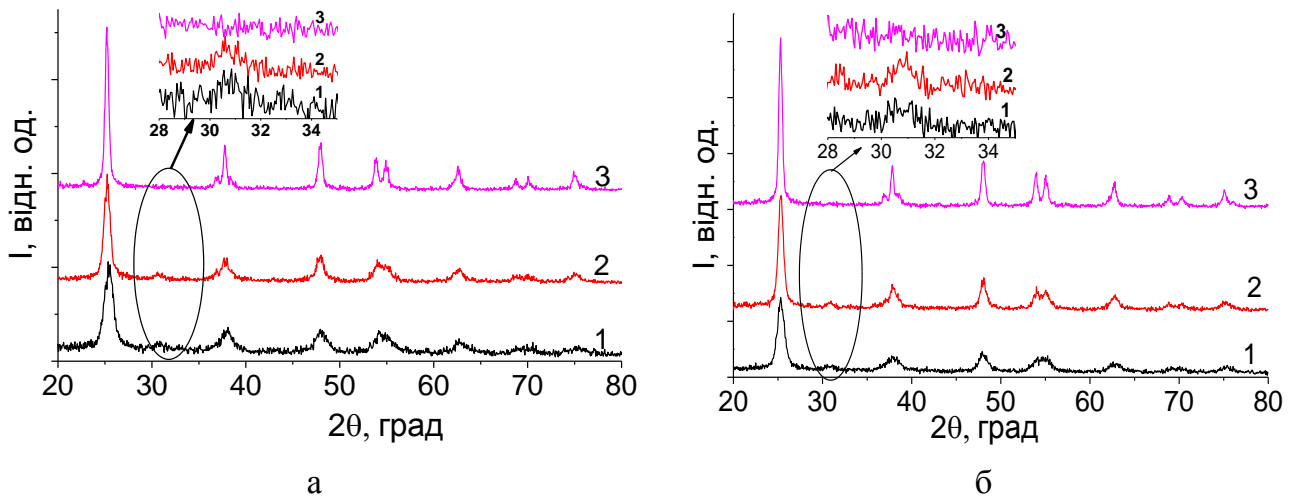


Рис.3 Дифрактограми зразків $(X)C,N,F_{NH_4F}TiO_2(180/0)$ (а) та $(X)C,N,F_{NH_4F}TiO_2(180/450)$ (б), де $X=0$ (1); 0,07 (2); 0,27 (3)

Після кальцинування при $450^\circ C$ тенденції змін характеристик цих матеріалів в залежності від X зберігаються. Істотно зростає $A, \%$ (90-95%), зростають розміри кристалітів (рис. 3 б), а також розміри сфероїдальних (14-22 нм) та пластинчастих частинок (15x14 - 21x20 нм), зберігається брукіт (рис. 3 б, врізка). Із зростанням X зменшуються S_{BET} , S_{mezo} , зростає d_{mezo} . Згідно результатів ЕА та РФЕС, після кальцинування зменшується $C, \%$ і $F, \%$, що узгоджується із істотним зменшенням інтенсивності в ІЧ-спектрі смуг $Ti-O-C$ міжвузлового C та $Ti-F$ поверхневого F і сигналу F в ^{19}F -ЯМР. Натомість в ЕС в області $\lambda \geq 400$ нм спостерігається додаткове поглинання обумовлене міжвузловим C , і чітко проявляється обумовлена міжвузловим N додаткова смуга близько 440 нм. ФКА^{UV/VIS} наноструктур $(X)C,N,F_{NH_4F} \cdot HF \cdot TiO_2(180/T_K)$ і $(X)C,N,F_{NH_4F} \cdot TiO_2(180/T_K)$ ($T_K=0; 450^\circ C$) тестували в процесах фотоокиснення DC, CFT, MO . З наведених для прикладу результатів по DC видно, що із зростанням X їх ФКА^{UV/VIS}{DC} зменшується (рис. 4 а, б) як для $T_K=0^\circ C$, так і для $T_K=450^\circ C$. Висока ФКА^{VIS} обумовлена наявністю міжвузлових C, N . Серед досліджених наноструктур найвища ФКА^{UV/VIS}{DC} спостерігається для одержаних з NH_4F ($X=0,07$) та $NH_4F \cdot HF$ ($X=0,05$) дрібнокристалічних (12 і 10 нм) гетеронаноструктур, що містять, як і нульовий зразок, фазу брукіту (10 і 5%), характеризуються великими S_{BET} (135 і 130 m^2/g) та S_{mezo} (80 і 90 m^2/g), і додатково до поверхневих $Ti-F$ зв'язків і $Ti-OH$ груп містять міжвузлові C та N . Погіршення ФКА^{UV/VIS} із зростанням X обумовлено погіршенням текстурних характеристик і збільшенням розмірів кристалітів, а у випадку ФКА^{VIS} ще й зменшенням вмісту міжвузлового C .

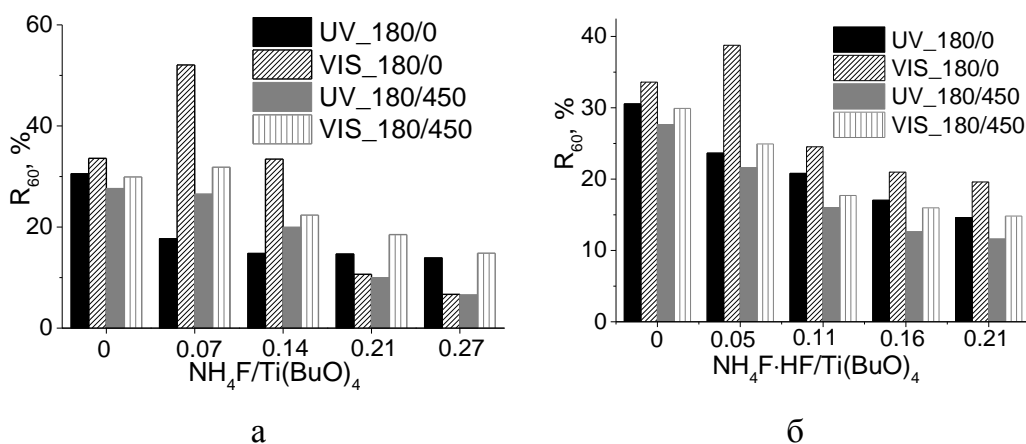


Рис.4 ФКА^{UV/VIS}{DC} зразків $(X)C,N,F_{NH_4F}TiO_2$ (а) та $(X)C,N,F_{NH_4F} \cdot HF \cdot TiO_2$ (б)

Після кальцинування при збереженні загальної тенденції змін (рис. 4 а, б) ФКА^{UV/VIS} відповідних зразків зменшується, що обумовлено руйнуванням поверхневих $Ti-F$ зв'язків і $Ti-OH$ груп, істотним зменшенням S_{BET}

та $S_{\text{мезо}}$, зростанням $\langle d \rangle$ кристалітів вище 14 нм. На відміну від $(X)C_{\text{HF}}\text{-TiO}_2(180/450)$, які практично повністю втрачають ФКА^{UV/VIS} внаслідок руйнування $\equiv\text{Ti-F}$ зв'язків і формування кисневих вакансій в результаті кальцинування, ФКА^{UV/VIS} наноструктур $(X)C_{\text{N}}\text{-TiO}_2(180/450)$ і $(X)C_{\text{N}}\text{-TiO}_2(180/450)$ завдяки двохкратному зростанню А, %, частковому збереженню міжвузлових С, N і Ti-OH груп, а також збереженню фази брукіту, зберігається, хоча є нижчою, ніж для відповідних некальцинованих зразків.

В четвертому розділі представлено результати дослідження впливу співвідношення прекурсорів X ($\text{NaC}/\text{Ti}(\text{BuO})_4$) в РС, з якої з використанням запропонованого нового способу контрольованого золь-гель синтезу одержано зразки допованих вуглецем дрібнокристалічних ($d \leq 14 \text{ нм}$) $(X)C_{\text{HAc}}\text{-TiO}_2(120/T_{\text{K}})$ T_{K} на фазовий склад, кристалічну та електронну будову, текстурні характеристики, морфологію одержаних наноструктур та їх ФКА^{UV/VIS} {TC, DC, CFT, MB}.

Згідно результатів ТГА, ТПД-МС, РФЕС, ІЧ, ЕС, РФА, СЕМ, ПЕМ показано, що одержані за запронованим способом зразки $(X)C_{\text{HAc}}\text{-TiO}_2(120/0)$ складаються з дрібнокристалічної ($\leq 11 \text{ нм}$) фази анатазу (~30 %) та модифікованого ацетатом аморфного титаноксидного неорганічного полімеру (МААТП), структура якого із зростанням T_{K} руйнується по мірі зростання T_{K} з видаленням ацетату, частина якого залишається в зразках і після кальцинування при 500°C . Після кальцинування $(X)C_{\text{HAc}}\text{-TiO}_2(120/0)$ при 370°C зростає вміст фази анатазу (до 40 %), який практично не залежить від X і досягає 100% лише при температурі 900°C , а при 950°C знову зменшується внаслідок утворення 5% фази рутилу (рис.5 а, б). На прикладі $(12)C_{\text{HAc}}\text{-TiO}_2(120/T_{\text{K}})$ показано, що із збільшенням T_{K} при постійному X мікрomezопориста структура поступово трансформується в мезопористу (рис. 5 в), а величини $S_{\text{БЕТ}}$, $S_{\text{мезо}}$, $d_{\text{мезо}}$ поступово зменшуються (рис. 5 г).

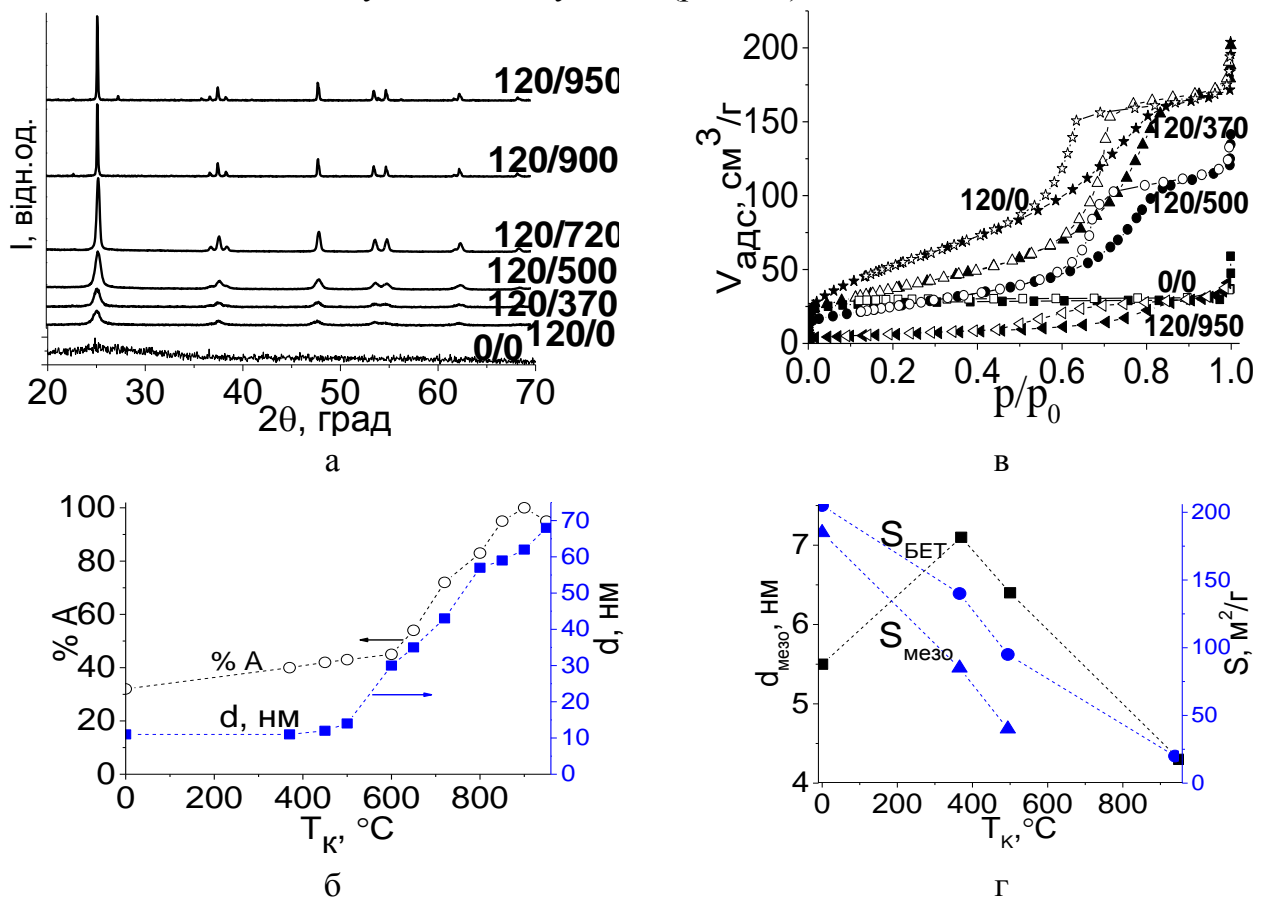


Рис.5 Дифрактограми (а), ізотерми (б), залежності зміни вмісту анатазу та розміру кристалітів (в) та текстурних характеристик (г) від T_{K} для $(12)C_{\text{HAc}}\text{-TiO}_2(120/T_{\text{K}})$

При цьому, розміри кристалітів (рис. 5 б) і наночастинок зростають, а вміст міжвузлового вуглецю ($\%C_{MB}$) зменшується, змінюється морфологія. Із збільшенням $T_k > 370^\circ\text{C}$ ФКА^{UV/VIS} {DC} (12) C_{HAc} -TiO₂(120/ T_k) (рис. 6 а), зменшуються, що обумовлено зниженням S_{BET} , S_{Mezo} , d_{Mezo} , вмісту вуглецю і збільшенням розмірів кристалітів > 14 нм. Для найкращого з досліджених фотокаталізаторів (12) C_{HAc} -TiO₂(120/370) в ФКА^{UV} є вищою, ніж для стандарту P-25, в 2,4 {TC}, 1,6 {DC}, 2 {CFT} рази, а ФКА^{VIS} в 4,6 {TC}, 1,4 {DC} рази.

Показано, що із зростанням X (6-25) в РС при постійній T_k (370°C; 500°C) відбуваються екстремальні зміни текстурних характеристик (S_{BET} , S_{Mezo} , d_{Mezo}), найбільші величини яких спостерігаються для досліджених зразків з $X=12$. При цьому A , %, розміри його кристалітів та наночастинок, їх морфологія, спектральні властивості не зазнають істотних змін, що можна пояснити видаленням лівової частки HAc при кальцинуванні вже при $T_k=370^\circ\text{C}$. При збільшенні T_k до 500°C величини S_{BET} , S_{Mezo} , d_{Mezo} , а також вміст міжвузлового вуглецю, зменшуються, а розміри кристалітів збільшуються до 14 нм. Залежності змін ФКА^{UV/VIS} {DC} (рис. 6 б, в) і {MB} від X при постійній T_k мають екстремальний характер. ФКА^{UV} і ФКА^{VIS} змінюються симбатно із змінами S_{BET} , S_{Mezo} , d_{Mezo} . Максимальні величини ФКА^{UV/VIS} спостерігається на зразках (12) C_{HAc} -TiO₂(120/370) і (12) C_{HAc} -TiO₂(120/500) і знижується зі зростанням $X \geq 12$ при постійній T_k .

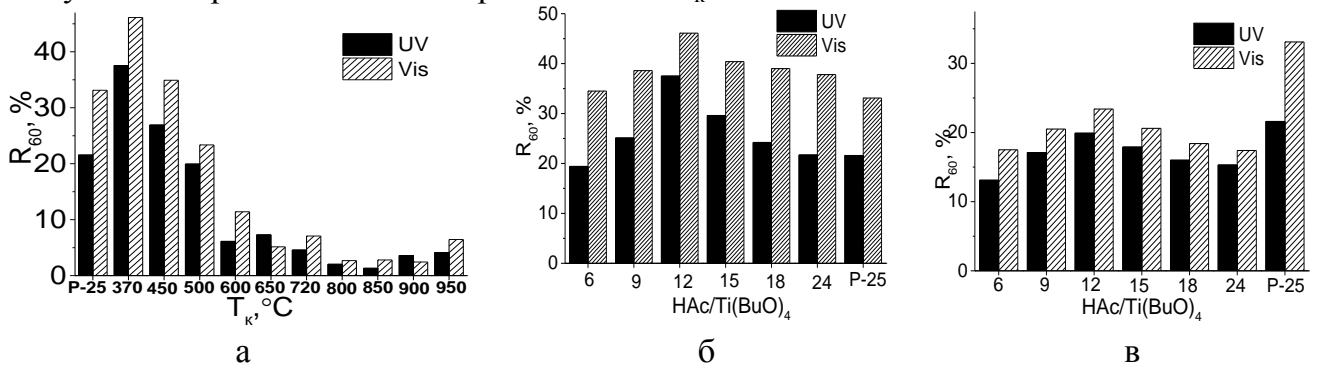


Рис.6 ФКА^{UV/VIS} {DC} на (12) C_{HAc} -TiO₂(120/ T_k) (а), (X) C_{HAc} -TiO₂(120/370) (б), (X) C_{HAc} -TiO₂(120/500) (в)

Нижча ФКА^{UV/VIS} для зразків з $T_k=500^\circ\text{C}$, порівняно з $T_k=370^\circ\text{C}$ обумовлена зменшенням S_{BET} , S_{Mezo} , d_{Mezo} , зростанням розмірів кристалітів, а у випадку ФКА^{VIS} ще й зменшенням вмісту міжвузлового вуглецю, оскільки решта характеристик цих матеріалів не зазнають істотних змін.

У п'ятому розділі викладено результати дослідження впливу співвідношення тіосевоїни (TU) та Ti(OBu)₄ ($X=TU/Ti(OBu)_4$) в РС та T_k на хімічний та фазовий склад допованих вуглецем та сіркою відповідно (X) C , S_{TU} -TiO₂(120/450) та (0,33) C , S_{TU} -TiO₂(120/ T_k) наноструктур, їх морфологію та розмірні характеристики, текстуру та їх ФКА^{UV/VIS} {DC, CFT}. Показано, що із збільшенням X (0-0,67) в (X) C , S_{TU} -TiO₂(120/450) зменшуються A ,% (з 95 до 65%), C ,% (0,80 - 0,41%), S ,% (0,48 - 1,22%), а із збільшенням $T_k \geq 200^\circ\text{C}$ в (0,33) C , S_{TU} -TiO₂(120/ T_k) поступово зростає A ,% (з 77 до 90% для $T_k=450^\circ\text{C}$), зменшується C ,% (з 0,51 до 0,31%), S ,% (з 1,39 до 0,89%) без істотного зростання розмірів кристалітів (9 - 11 нм). Із збільшенням T_k в (0,33) C , S_{TU} -TiO₂(120/ T_k) пластинчасті частинки формують агрегати прямокутної (рис. 7 а) та гексагональної (рис. 7 б) форми, які при 450°C трансформуються в сфероїдальні частинки, розміри яких із збільшенням T_k зменшуються (з 95 до 45 нм). Для (X) C , S_{TU} -TiO₂(120/450) із зростанням X від 0,17 до 0,33 зменшуються розміри (55 - 45 нм) сфероїдальних частинок (A , % $\geq 90\%$), а при $X > 0,33$ - розміри частинок зростають (85 нм). Методами ЕА, РФЕС, ТПД-МС, ТГА, ІЧ, ЕС встановлено, що до складу (0,33) C , S_{TU} -TiO₂(120/ T_k) окрім титану, кисню, входять також вуглець та сірка. Положення

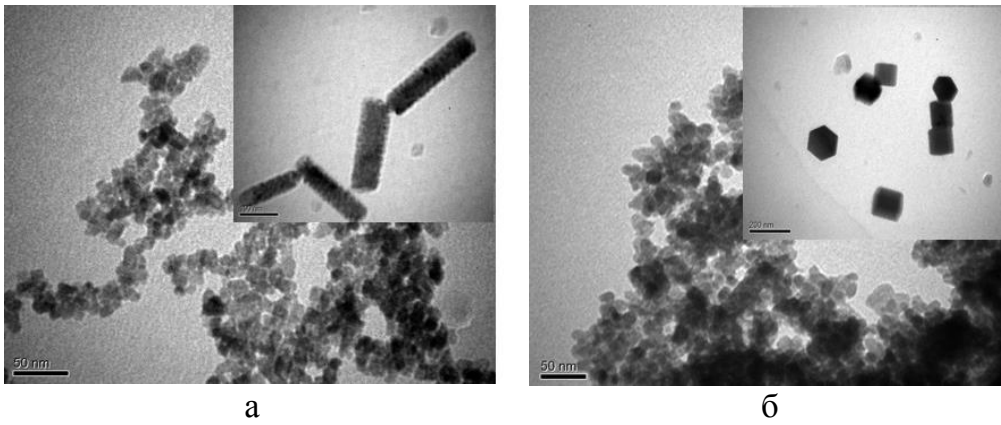


Рис.7 ПЕМ мікрофотографії зразків $(0,33)C,S_{TU}-TiO_2(120/T_K)$ при T_K : 200°C (а); 400°C (б)

енергії зв'язку в області S2p дуплету ($S2p_{3/2}$ і $S2p_{1/2}$) 170,4 і 169,0 еВ в спектрі РФЕС (ВР) для $(0,33)C,S_{TU}-TiO_2(120/0)$ (рис. 8 а, вставка), як і для $(0,33)C,S_{TU}-TiO_2(120/450)$ 169,9 та 168,9 еВ (рис. 8 б, вставка), переконливо свідчать про хімічний стан сірки як S^{6+} , яка інкорпорована в структуру TiO_2 (в міжвузлях та на поверхні) в складі SO_4^{2-} . Це узгоджується з наявністю для $(0,33)C,S_{TU}-TiO_2(120/450)$ (рис. 8 г) на профілі з m/z 64 (SO_2^+) двох піків ($T_{екстр.} \sim 429$ та $652^\circ C$), які можуть бути віднесені відповідно до поверхневого та міжвузлового сульфату, а також присутності в ІЧ-спектрах для $(0,33)C,S_{TU}-TiO_2(120/T_K)$ смуг, які відносяться до різних мод валентних коливань (S-O). Показано, що в РФЕС (ВР) в області енергій зв'язку S_{2p} для $(0,33)C,S_{TU}-TiO_2(120/0)$ (рис. 8 а) на відміну від $(0,33)C,S_{TU}-TiO_2(120/450)$ (рис. 8 б) є характерний для стану S^{2-} сигнал $\sim 160,9$ еВ, якому відповідає в ТПД-МС профіль $m/z=34$ (H_2S^+) (рис.8 в). Вищі $T_{екстр.}$ (~ 216 ; $309^\circ C$) та ($\sim 429, 461, 645^\circ C$) піків в ТПД-МС профілях відповідно $m/z=34$ (H_2S^+) (рис.8 в) та $m/z=64$ (SO_2^+) (рис. 8 г), ніж відомі $T_{екстр.}$ ($\sim 150^\circ C$) і $T_{екстр.}$ ($\sim 350^\circ C$) для десорбції адсорбованих на поверхні відповідно H_2S та SO_2 , свідчать про наявність хімічно зв'язаних S^{2-} і SO_4^{2-} . Близькі $T_{екстр.}$ для піків в ТПД-МС профілях $m/z=28$ (CO^+), $m/z=34$ (H_2S^+), $m/z=44$ (CO_2^+) в діапазоні $150-500^\circ C$ вказують на те, що процеси десорбції в $(0,33)C,S_{TU}-TiO_2(120/0)$ (рис. 8 в) розпочинаються з руйнування карбонатних містків (при $T_{екстр.} \sim 175^\circ C$)

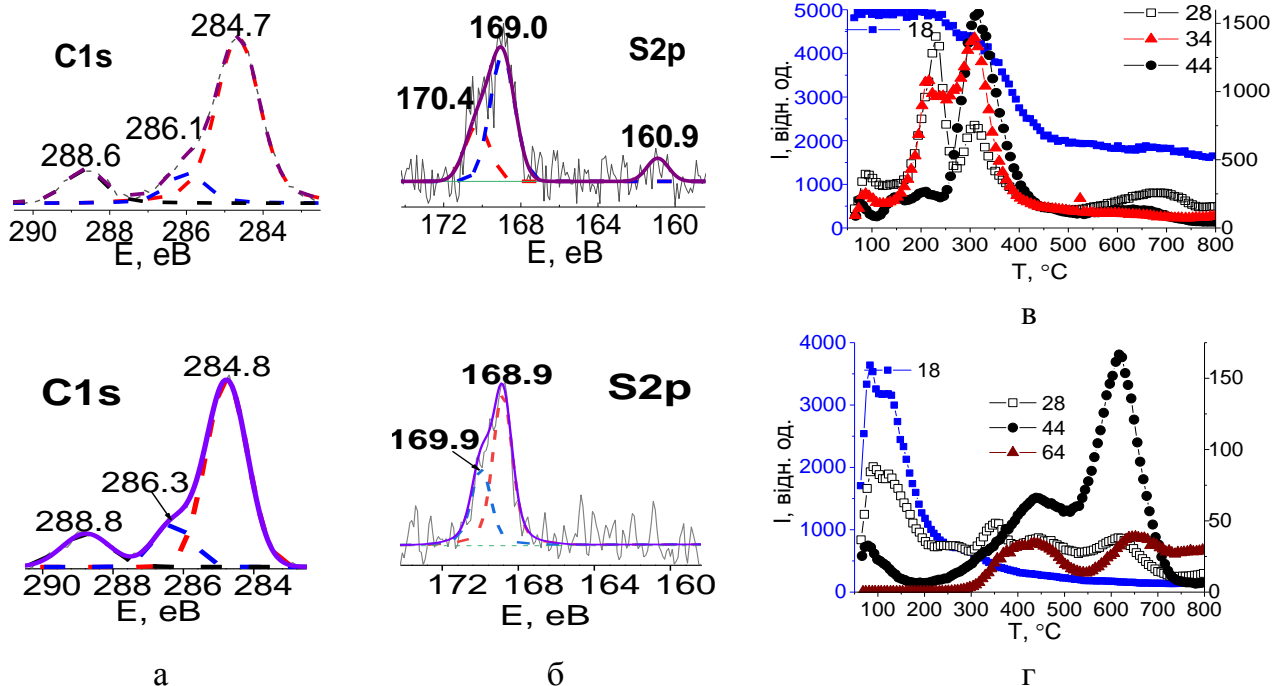


Рис. 8 РФЕС зразків $(0,33)C,S_{TU}-TiO_2(120/0)$ (а); $(0,33)C,S_{TU}-TiO_2(120/450)$ (б); ТПД-МС профілі $(0,33)C,S_{TU}-TiO_2(120/0)$ (в); $(0,33)C,S_{TU}-TiO_2(120/450)$ (г)

і відбуваються в два етапи, що узгоджується з результатами ТГА та ІЧ. В РФЕС (ВР) для $(0,33)C,S_{TU}\text{-TiO}_2(120/0)$ в області енергій $C1s$ окрім обумовленого так званим стороннім вуглецем піку $\sim 284,8$ еВ (рис. 8 а, б) присутні два інших піки 286,3 і 288,8 еВ (рис. 8 а, б), які зазвичай відносять до міжвузлового та поверхневого карбонату. В ІЧ-спектрах для $(0,33)C,S_{TU}\text{-TiO}_2(120/T_K)$ наявні смуги, які відносяться до різних мод валентних коливань (C-O) монодентатного та бідентатного карбонату та ацетату, Ti-OH, інтенсивність яких зменшується із зростанням T_K , як і інтенсивність піків в ТПД-МС профілях $m/z=28$ (CO^+), $m/z=44$ (CO_2^+) для $(0,33)C,S_{TU}\text{-TiO}_2(120/450)$ (рис. 8 г). Згідно термограми для $(0,33)C,S_{TU}\text{-TiO}_2(120/0)$, лівая частка втрати маси $\sim 10\%$ відбувається до $450^\circ C$. Десорбція CO^+ , CO_2^+ , SO_2^+ в $(0,33)C,S_{TU}\text{-TiO}_2(120/450)$ (рис. 8 г), який містить 95% анатазу, може бути віднесена як до міжвузлових, так і до поверхневих, CO_3^{2-} і SO_4^{2-} . Зменшення здатності поглинати світло у видимій області із зростанням T_K і еволюція ЕСП у видимій області із зростанням X , звуження ширини забороненої зони до 3,05-3,09 еВ разом з результатами ТГА, РФЕС (ВР), ТПД-МС, ІЧ свідчать про наявність в наноструктурах C і S міжвузлових допантів (CO_3^{2-} і SO_4^{2-}). Ізотерми зразків, які можна віднести до характерного для мікро-мезопористих матеріалів IV типу, свідчать, що вже в $(0,33)C,S_{TU}\text{-TiO}_2(120/0)$ формується пориста структура ($S_{BET}=190\text{ м}^2/\text{г}$, $S_{Meso}=170\text{ м}^2/\text{г}$, $d_{Meso}=5,4$ нм, $V_{адс}=0,25$ $\text{см}^3/\text{г}$) гелю, який містить 43% А. В результаті кальцинування $(0,33)C,S_{TU}\text{-TiO}_2(120/450)$, який містить 90% А, зменшуються $S_{BET}=130\text{ м}^2/\text{г}$, $S_{Meso}=70\text{ м}^2/\text{г}$, $V_{адс}=0,22$ $\text{см}^3/\text{г}$ і зростає $d_{Meso}=6,4$ нм. Встановлено, що для $(0,33)C,S_{TU}\text{-TiO}_2(120/T_K)$ ФКА^{UV}{DC, CFT} залежить від А, % експоненційно (рис. 9 а) і збільшується симбатно із зростанням А, % при збільшенні T_K (рис. 9 б). Показано, що зміни C/S та кількості міжвузлових C- та S-допантів, які відбуваються із зростанням T_K , обумов-

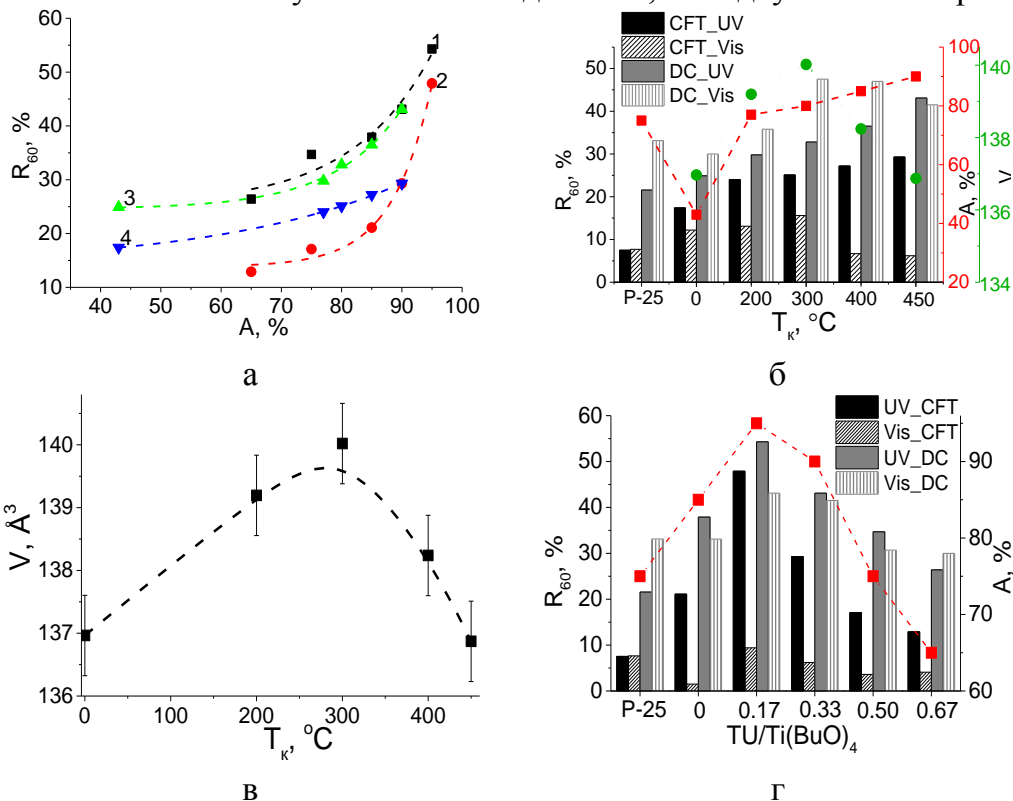


Рис.9 Залежність ФКА^{UV/VIS}{DC, CFT} від вмісту А для DC (1, 3) та CFT (2, 4) на $(X)C,S_{TU}\text{-TiO}_2(120/450)$ (1, 2) та $(0,33)C,S_{TU}\text{-TiO}_2(120/T_K)$ (3, 4) (а); зміни ФКА^{UV/VIS}{DC, CFT} та вмісту А, % для $(X)C,S_{TU}\text{-TiO}_2(120/450)$ від $X=TU/Ti(OBu)_4$ (б) та $(0,33)C,S_{TU}\text{-TiO}_2(120/T_K)$ від T_K (г); залежність об'єму елементарної комірки наноструктур $(0,33)C,S_{TU}\text{-TiO}_2(120/T_K)$ від T_K (в).

люють екстремальні зміни об'єму елементарної комірки допованого анатазу (рис. 9 в). Встановлено, що ФКА^{VIS}{DC;CFT}, на відміну від ФКА^{UV}{DC, CFT}, цих наноструктур, (рис. 9 б), із збільшенням T_K змінюється екстремально, симбатно із змінами об'єму елементарної комірки і істотно перевищує активність TiO_2 Evonik P-25. Максимальна ФКА^{VIS}{DC;CFT} (рис. 9 б) для $(0,33)C,S_{TU}\text{-TiO}_2(120/300)$ обумовлена оптимальним співвід-

ношенням міжвузлових CO_3^{2-} і SO_4^{2-} , незважаючи на менший А, % (80%) при $T_K=300^\circ\text{C}$, ніж А, % (90%) для $T_K=450^\circ\text{C}$. Показано, що при зростанні X в РС ФКА^{UV/VIS}{DC, CFT} для $(X)\text{C}_3\text{S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2(120/450)$ (рис. 9 г) змінюється екстремально (при $X=0,17$, коли А, % складає 95%), а при $X>0,17$ зменшується симбатно із зменшенням А, % в $(X)\text{C}_3\text{S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2(120/450)$, яке обумовлено збільшенням кількості поверхневих SO_4^{2-} , які перешкоджають його кристалізації. Як видно з рис. 9 г, ФКА^{VIS}{DC}, яка обумовлена наявністю міжвузлових С та S, які забезпечують поглинання світла видимого діапазону, також змешуються симбатно із зменшенням А, % внаслідок зменшення С, % (який є більш ефективним допантом, ніж S). Для $(0,33)\text{C}_3\text{S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2(120/T_K)$ і $(X)\text{C}_3\text{S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2(120/450)$ (рис. 9 б, г) вища ФКА^{UV/VIS}{DC}, ніж ФКА^{UV/VIS}{CFT}, обумовлена їх більшою сорбційною ємністю відносно DC, а у випадку ФКА^{VIS}, можливо, ще й фотосенсибілізуючим ефектом DC.

В шостому розділі наведені результати дослідження впливу співвідношення $X=\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ti}(\text{BuO})_4$ в РС при постійній концентрації оцтової кислоти на хімічний та фазовий склад допованих вуглецем та сіркою $(X)\text{C}_3\text{S}_{\text{H}_2\text{SO}_4}\text{-TiO}_2(120/370)$ наноструктур, їх морфологію та розмірні характеристики, текстуру, електронну будову та їх ФКА^{UV/VIS}{TC}.

З використанням результатів ЕА, РФА, СЕМ, ПЕМ показано, що в результаті ГТО ($T_{\text{ГТО}}=120^\circ\text{C}$) золю, одержаного з РС, що містить НАс, та кальцинування ($T_K=370^\circ\text{C}$) утворюється дрібнокристалічний (~11 нм) зразок $(0)\text{C}_3\text{S}_{\text{H}_2\text{SO}_4}\text{-TiO}_2(120/370)$ (рис. 10 а, крива 1) з розмірами частинок ~60 нм, який містить ~50% анатазу і 2,21% вуглецю. В одержаному в присутності H_2SO_4 в РС при $X=0,32$ дрібнокристалічному зразку $(0,32)\text{C}_3\text{S}_{\text{H}_2\text{SO}_4}\text{-TiO}_2(120/370)$ А, % зростає до 95% (рис. 10 а, крива 2), а розміри частинок до 105 нм, вміст %С і %S складає відповідно 0,32 і 0,6%. При збільшенні X в РС до 0,48 в $(0,48)\text{C}_3\text{S}_{\text{H}_2\text{SO}_4}\text{-TiO}_2(120/370)$ (рис. 10 а, крива 3) зменшуються розміри кристалітів (до 10 нм), А, % до 30%, % С до 0,16, збільшуються розміри частинок до 170 нм, %S до 1,4 %. При подальшому збільшенні X (0,64 - 0,96) в РС в одержаних зразках зменшуються розміри кристалітів до 8 нм, А, % до 20% (рис. 10 а, крива 4), %С до <0,1, збільшуються розміри частинок, %S до 2,8%.

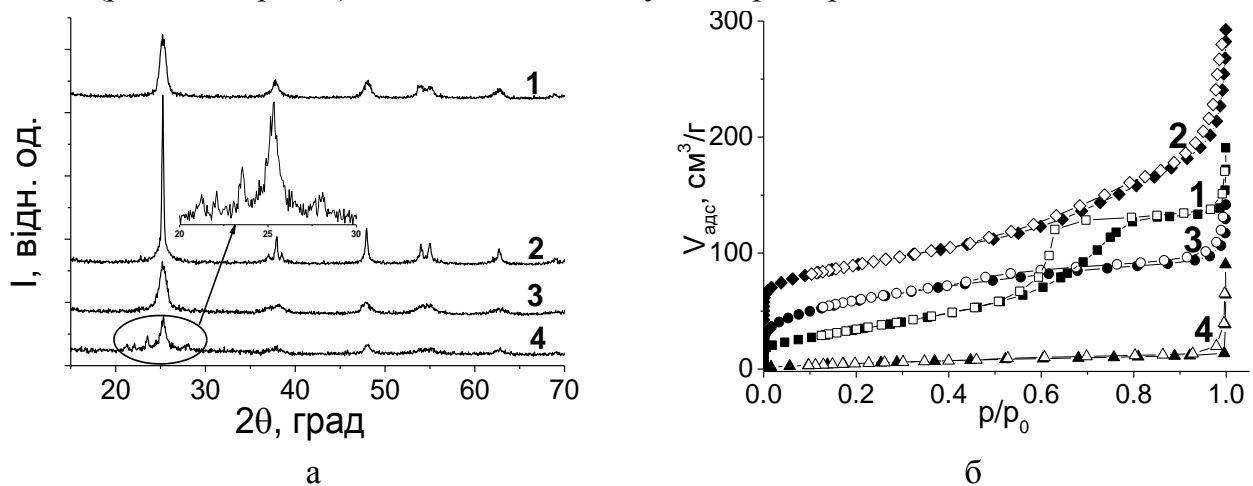


Рис. 10 Дифрактограми (а) та ізотерми (б) зразків $(X)\text{C}_3\text{S}_{\text{H}_2\text{SO}_4}\text{-TiO}_2(120/370)$ при $X=0$ (1); 0,32 (2); 0,64 (3); 0,96 (4)

На основі результатів РФА, ТГА, ТПД-МС, РФЕС, ІЧ, ЕС, ад-/дес N_2 , СЕМ, ПЕМ показано, що хімічний та фазовий склад, морфологія, текстура зазнають істотних змін із збільшенням X в РС. Мікрomezopориста текстура ($X=0$, рис. 10 б, крива 1) трансформується в $(0,48$, рис. 10 б, крива 2), мікропористу ($X=0,64$, рис. 10 б, крива 3) і непористу ($X=0,80$; $0,96$, рис. 10 б, крива 4). Серед мезопористих зразків при $X=0,48$ спостерігаються найвищі $S_{\text{БЕТ}}$ ($200 \text{ м}^2/\text{г}$) і $V_{\text{адс}}$ ($0,74 \text{ см}^3/\text{г}$). При зростанні $X \geq 0,64$ $S_{\text{БЕТ}}$ зменшується з 215 до $25 \text{ м}^2/\text{г}$, а $V_{\text{адс}}$ з $0,15$ до $0,02 \text{ см}^3/\text{г}$. Так, розміри сферичних частинок, які сформовані з дрібних нещільно

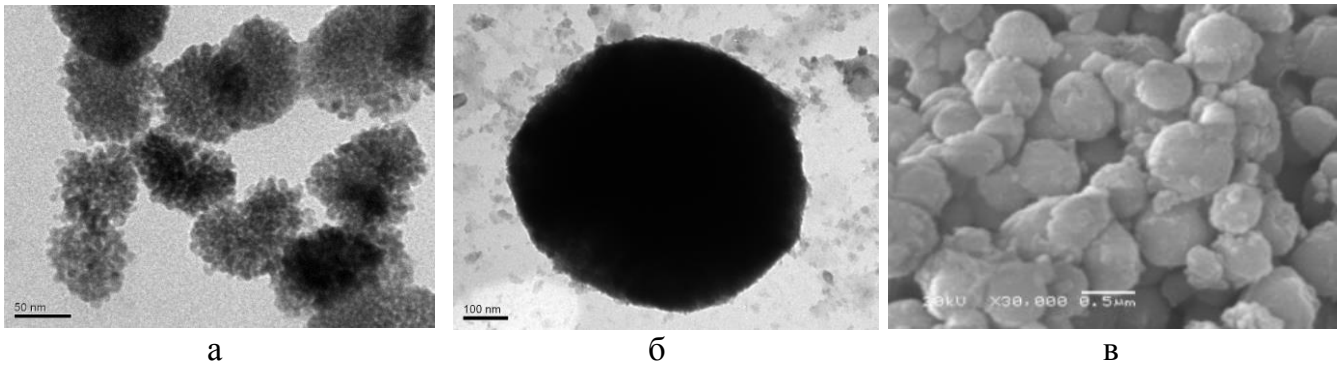


Рис. 11 Мікрофотографії СЕМ та ПЕМ: $(0,32)C,S_{H_2SO_4}-TiO_2$ (120/370) (а); $(0,64)C,S_{H_2SO_4}-TiO_2$ (120/370) (б, в)

агломерованих кристалітів $X=0,32$; $0,48$ (рис. 11 а), при зростанні X збільшуються до 580 нм (рис. 11 б) і кристали в них ущільнюються ($X=0,64$, рис. 11 б), а при $X=0,80$; $0,96$ зразки являють собою аморфні склоподібні матеріали. Згідно РФЕС (рис. 12 а) в $(0,64)C,S_{H_2SO_4}-TiO_2$ (120/370) присутні вуглець та сірка, які згідно РФЕС (ВР) утворюють зв'язки $Ti-O-C$ і $Ti-O-S$ і входять до складу міжвузлового та поверхневого карбонату (піки в області енергій $C1s$ при $286,4$ та $288,9$ еВ, рис. 12 а, врізка С) і міжвузлових та/або поверхневих сульфатних груп (піки в області енергій $S2p$ при $168,8$ та $169,9$ еВ (рис.12 а, вставка S), що узгоджується з результатами ІЧ, ТГА та ТПД-МС. Зокрема, в ТПД-МС цього зразка (рис. 12 б) наявні профілі з $m/z = 44$ та 64 , які відпо відають десорбції CO_2^+ і SO_2^+ , джерелом яких

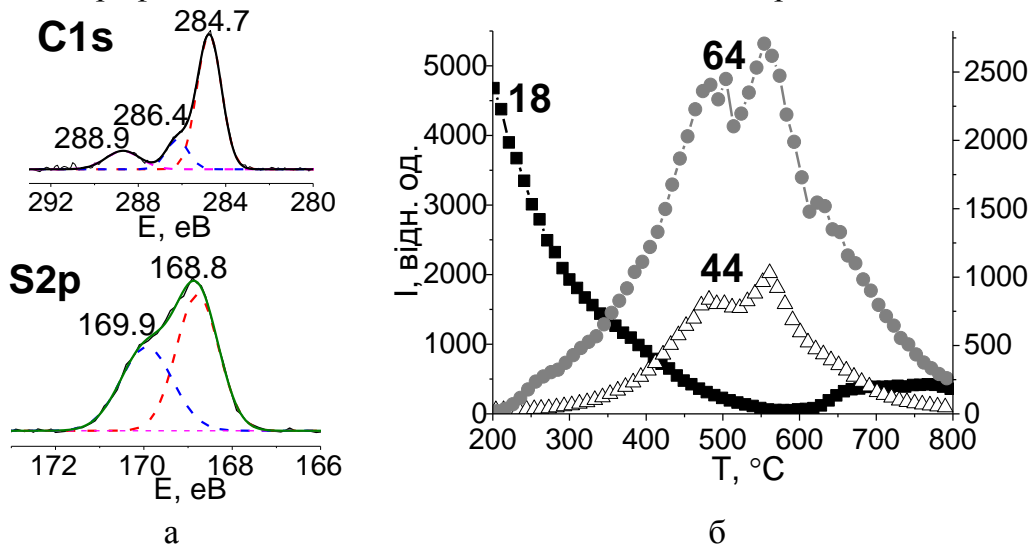


Рис. 12 РФЕС спектри (а) та ТПД-МС профілі (б) зразка $(0,64)C,S_{H_2SO_4}-TiO_2$ (120/370)

мають бути карбонат і сульфат. Наявність кількох екстремумів на цих профілях свідчить про наявність декількох типів цих груп в матеріалі. При збільшенні X в РС інтенсивність та характер профілів з $m/z=18$ (H_2O^+), 44 (CO_2^+) та 64 (SO_2^+) зміню-

ються, але процеси десорбції CO_2^+ і SO_2^+ в них, як і на рис. 12 б, відбуваються практично синхронно, про що свідчить близькість $T_{екстр}$ для відповідних піків на профілях. При збільшенні X в РС в зразках з'являється $TiOSO_4$, одна з кристалічних модифікацій якого (JCPDS № 14-0503) ідентифікується в РФА для $X=0,96$ (рис. 10 а, крива 4, врізка), а в ТПД-МС якого з'являється додатковий профіль з $m/z = 80(SO_3^+)$. Наявність міжвузлових допантів в зразках $(X)C,S_{H_2SO_4}-TiO_2(120/370)$, а також $TiOSO_4 \cdot H_2O$ (забарвленого в жовтий колір) при $X \geq 0,48$, забезпечують їх здатність поглинати світло видимого діапазону.

Показано, що залежність ФКА^{UV/VIS}{ТС} від X (рис. 13) має екстремальний характер і досягає максимуму (відповідно 58% і 52%) на зразку $(0,32)C,S_{H_2SO_4}-TiO_2(120/370)$,

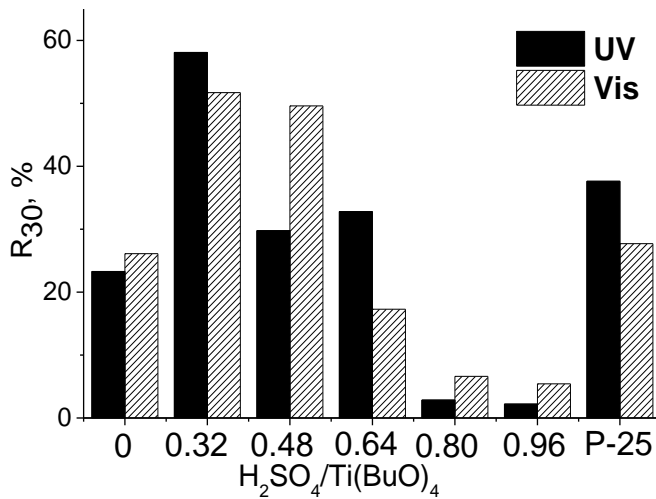


Рис. 13 ФКА^{UV/Vis}{TC} (X)C_sS_{H2SO4}-TiO₂ (120/370)

активніших з одержаних зразків, які описано в розділах 3-6, на прикладі процесів фотодеградації доксицикліну (ФКА^{Solar}{DC}). Інтенсивність потоку сонячного світла протягом експерименту була в межах 80-100 мВт/см², тоді як в лабораторних установках дослідження проводилося при 0,05 мВт/см² (UV) та 2 мВт/см² (Vis). Показано, що за 30 хвилин експерименту R₃₀^{Solar}{DC} складала 64-82% і для найкращих зразків була в 1,4 рази вищою для (12)C_{HAc}-TiO₂(120/370) і (0,07)C_{N,F_{NH4F}}-TiO₂(180/0), ніж для стандарту TiO₂ Evonik P-25 (рис. 14). що обумовлено наявністю в цих зразках неметалевих допантів (міжвузлового С, а також інших кодопантів - N, S). Ці допанти утворюють відносно Ti-O-C, Ti-O-N, Ti-O-S

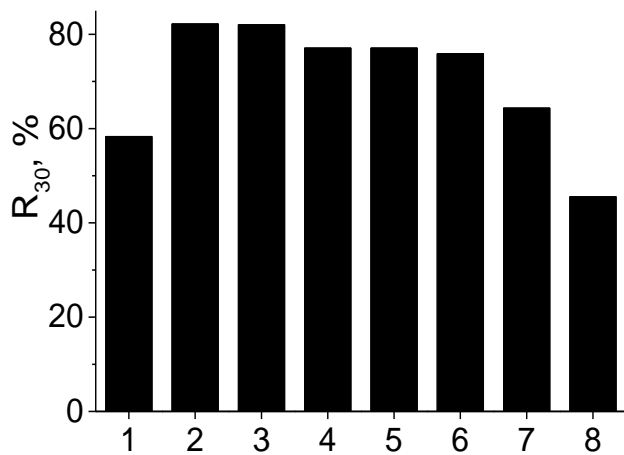


Рис. 14. ФКА^{Solar} зразків: 1 – P-25;
2 - (12) C_{HAc}-TiO₂ (120/370);
3 – (0,07)C_{N,F_{NH4F}}-TiO₂ (180/0);
4 - (0,32)C_{S_{H2SO4}}-TiO₂ (120/370);
5 - (0,17)C_{S_{TU}}-TiO₂ (120/450);
6 – (0,05)C_{N,F_{NH4F-HF}}-TiO₂ (180/0);
7 - (0,33)C_{S_{TU}}-TiO₂ (120/300);
8 - (1,54) C_{F_{HF}}-TiO₂ (180/0).

зв'язки і забезпечують поглинання видимого світла зазначеними зразками. Встановлено, що в електронних спектрах всіх зразків спостерігається батохромний зсув краю смуги поглинання, додаткове поглинання при $\lambda > 400$ нм, а ширина забороненої зони не зазнає істотних змін ($E_g \approx 2,97-3,12$ eV), порівняно з E_g анатазу. Показано, що ФКА^{Solar}{DC} зменшується в ряду (12)C_{HAc}-TiO₂(120/370) ~ (0,07)C_{N,F_{NH4F}}-TiO₂(180/0) > (0,32)C_{S_{H2SO4}}-TiO₂(120/370) ~ (0,17)C_{S_{TU}}-TiO₂(120/450) > (0,05)C_{N,F_{NH4F-HF}}-TiO₂(180/0) > (0,33)C_{S_{TU}}-TiO₂(120/300) > (1,54)C_{F_{HF}}-TiO₂(180/0) > TiO₂ Evonik P-25. Величини ФКА^{Solar}{DC} одержаних фотокаталізаторів залежать не лише від їх здатності поглинати світло видимого діапазону, а й від параметрів мезопористої структури (S_{БЕТ}, S_{мезо}, d_{мезо}), вмісту анатазу, розмірів його кристалітів та наночастинок і особливостей їх морфології, наявності додаткових фаз (зокрема, брукіту). Показано, що місце зразків в наведеній вище послідовності залежить від поєднання цих властивостей.

В додатках приведені таблиці з огляду літератури та величини граничної адсорбційної ємності по DC, TC, CFT, MB, MO на наноструктур NM-TiO₂, кодопованих неметалами С, N, F, S.

що в 1,5 і 2 рази перевищує ФКА^{UV/Vis} для TiO₂ Evonik P-25, що обумовлено найбільшим вмістом анатазу, великою S_{БЕТ} та особливостями морфології (сферичні структури сформовані з нещільно агломерованих кристалітів), що зумовлює підвищення адсорбції субстрату та забезпечує ефективно багаторазове заломлення і розсіювання променів світла в об'ємі сфер, а у випадку ФКА^{Vis}{TC} ще й більшим, ніж для X_{0,48}, вмістом міжвузлових Ti-O-C.

В цьому розділі представлені результати порівняльного дослідження фотокаталітичної активності при опроміненні денним сонячним світлом най-

активніших з одержаних зразків, які описано в розділах 3-6, на прикладі процесів фотодеградації доксицикліну (ФКА^{Solar}{DC}). Інтенсивність потоку сонячного світла протягом експерименту була в межах 80-100 мВт/см², тоді як в лабораторних установках дослідження проводилося при 0,05 мВт/см² (UV) та 2 мВт/см² (Vis). Показано, що за 30 хвилин експерименту R₃₀^{Solar}{DC} складала 64-82% і для найкращих зразків була в 1,4 рази вищою для (12)C_{HAc}-TiO₂(120/370) і (0,07)C_{N,F_{NH4F}}-TiO₂(180/0), ніж для стандарту TiO₂ Evonik P-25 (рис. 14). що обумовлено наявністю в цих зразках неметалевих допантів (міжвузлового С, а також інших кодопантів - N, S). Ці допанти утворюють відносно Ti-O-C, Ti-O-N, Ti-O-S зв'язки і забезпечують поглинання видимого світла зазначеними зразками. Встановлено, що в електронних спектрах всіх зразків спостерігається батохромний зсув краю смуги поглинання, додаткове поглинання при $\lambda > 400$ нм, а ширина забороненої зони не зазнає істотних змін ($E_g \approx 2,97-3,12$ eV), порівняно з E_g анатазу. Показано, що ФКА^{Solar}{DC} зменшується в ряду (12)C_{HAc}-TiO₂(120/370) ~ (0,07)C_{N,F_{NH4F}}-TiO₂(180/0) > (0,32)C_{S_{H2SO4}}-TiO₂(120/370) ~ (0,17)C_{S_{TU}}-TiO₂(120/450) > (0,05)C_{N,F_{NH4F-HF}}-TiO₂(180/0) > (0,33)C_{S_{TU}}-TiO₂(120/300) > (1,54)C_{F_{HF}}-TiO₂(180/0) > TiO₂ Evonik P-25. Величини ФКА^{Solar}{DC} одержаних фотокаталізаторів залежать не лише від їх здатності поглинати світло видимого діапазону, а й від параметрів мезопористої структури (S_{БЕТ}, S_{мезо}, d_{мезо}), вмісту анатазу, розмірів його кристалітів та наночастинок і особливостей їх морфології, наявності додаткових фаз (зокрема, брукіту). Показано, що місце зразків в наведеній вище послідовності залежить від поєднання цих властивостей.

В додатках приведені таблиці з огляду літератури та величини граничної адсорбційної ємності по DC, TC, CFT, MB, MO на наноструктур NM-TiO₂, кодопованих неметалами С, N, F, S.

ВИСНОВКИ

1. В дисертаційній роботі розвинуто фізико-хімічні засади одержання наноструктур HM-TiO_2 , кодованих неметалами C, N, F, S, методом гідротермального золь-гель синтезу. З'ясовано вплив хімічної природи прекурсора допantu ($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, H_2SO_4 , CH_3COOH , HF, NH_4F , $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$), співвідношення (X) прекурсорів допantu та титану ($X=\text{П}_{\text{КД}}/\text{Ti}(\text{BuO})_4$) в реакційній суміші (PC) і температури кальцинування ($T_{\text{к}}$) на хімічний і фазовий склад, морфологію, розміри кристалітів та наночастинок, текстуру HM-TiO_2 , а також вплив цих характеристик на фотокаталітичну активність при опроміненні світлом ультрафіолетового та видимого діапазону ($\text{ФКА}^{\text{UV/VIS}}$) HM-TiO_2 в процесах фотоокиснення антибіотиків (доксидиклін (DC), тетрациклін (ТС), цефтазидим (CFT)) та барвників (метиленовий блакитний (MB), метилоранж (MO)).

2. Встановлено, що в кодованих $(X)\text{C,N,F}_{\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}}\text{-TiO}_2$ (180/0) та $(X)\text{C,N,F}_{\text{NH}_4\text{F}}\text{-TiO}_2$ (180/0) наноструктурах із зростанням X вміст анатазу не змінюється, збільшуються розміри кристалітів, зменшуються питома площа поверхні, зникає фаза брукіту, який забезпечує розділення фотогенерованих електрон-діркових пар, зменшується вміст міжвузлових C і N, які забезпечують здатність зразків поглинати світло видимого діапазону, внаслідок чого $\text{ФКА}^{\text{UV/VIS}}\{\text{DC}\}$ зменшуються із зростанням X. Для відповідних кальцинованих зразків (450°C) ці тенденції зберігаються, але $\text{ФКА}^{\text{UV/VIS}}\{\text{DC}\}$ є меншою внаслідок руйнування поверхневих $\equiv\text{Ti-F}$ зв'язків та перетворення пластинчастих структур в сфероїдальні.

3. Показано, що для $(X)\text{C,F}_{\text{HF}}\text{-TiO}_2$ (180/0) наноструктур пластинчастої морфології із зростанням в PC $X=\text{HF}/\text{Ti}(\text{BuO})_4$ (0,62-1,54) зменшуються розміри кристалітів, зростають кількість поверхневих $\equiv\text{Ti-F}$ груп, вміст анатазу та міжвузлового вуглецю, який забезпечує поглинання видимого світла, що зумовлює збільшення $\text{ФКА}^{\text{UV/VIS}}\{\text{DC, MO}\}$. Після кальцинування зразків (450°C), яке супроводжується руйнуванням поверхневих $\equiv\text{Ti-F}$ зв'язків, змінами морфології, збільшенням розмірів кристалітів, зменшенням міжвузлового вуглецю, $\text{ФКА}^{\text{UV/VIS}}$ істотно зменшується. В той же час, в газофазних процесах фотовідновлення CO_2 та фотоокиснення CO, ФКА^{UV} для $(X)\text{C,F}_{\text{HF}}\text{-TiO}_2$ (180/450), змінюється екстремально (при $X=0,92$) симбатно із змінами кількості Ti^{3+} центрів (кисневих вакансій), яка зменшується при $X>0,92$ внаслідок утворення TiOF_2 , який не продукує Ti^{3+} центрів при кальцинуванні.

4. Запропоновано нові підходи щодо одержання пористих дрібнокристалічних наноструктур HM-TiO_2 , кодованих неметалами, з великою питомою площею поверхні, які демонструють високу ФКА при опроміненні світлом видимого діапазону, з використанням методу контрольованого гідротермального золь-гель синтезу. Контроль за перебігом процесів гідролізу та конденсації здійснюється шляхом повільного додавання до PC невеликих порцій розрахованої кількості води з постійною швидкістю.

5. Встановлено, що зі зростанням $X=\text{HAc}/\text{Ti}(\text{BuO})_4$ в PC для $(X)\text{C}_{\text{HAc}}\text{-TiO}_2$ (120/ $T_{\text{к}}$) при постійній $T_{\text{к}}$ (370 або 500°C) $\text{ФКА}^{\text{UV/VIS}}\{\text{DC, TC, MB}\}$ змінюється симбатно зі змінами $S_{\text{ВЕТ}}$, $S_{\text{МЕЗО}}$ екстремально (при $X=12$). Найбільші величини $\text{ФКА}^{\text{UV/VIS}}\{\text{TC, DC, MB}\}$, які в рази перевершують відповідні показники для стандарту TiO_2 Evonik P-25, обумовлені також великим вмістом міжвузлового C (Ti-O-C), який завдяки смузі переносу заряду ($\text{M}\leftarrow\text{O}$) забезпечує поглинання світла видимого діапазону. На прикладі $(12)\text{C}_{\text{HAc}}\text{-TiO}_2$ (120/ $T_{\text{к}}$) показано, що із зростанням $T_{\text{к}}$ при постійному X вміст анатазу зростає, збільшуються розміри кристалітів, мікрomezопориста структура поступово трансформується в мезопористу, що зумовлює зменшення $\text{ФКА}^{\text{UV/VIS}}\{\text{TC, DC}\}$ симбатно зі зменшенням питомої площі поверхні та вмісту міжвузлового вуглецю (Ti-O-C).

6. Вперше встановлено, що кодовані наноструктури $(X)\text{C,S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2$ (120/0) містять Ti-SH групи, які в результаті кальцинування окиснюються з утворенням міжвузлової сірки

(S⁶⁺) та поверхневого сульфату, а об'єм елементарної комірки кодопованого анатазу зі збільшенням T_k , змінюється екстремально внаслідок змін співвідношення C/S. Показано, що ФКА^{VIS}{DC; CFT} для (X)C,S_{TU}-TiO₂(120/T_k), яка в рази перевищує активність TiO₂ Evonik P-25, зі збільшенням T_k змінюється симбатно зі змінами об'єму елементарної комірки, які обумовлені змінами вмісту міжвузлових C- та S- допантів, що забезпечують поглинання світла видимого діапазону, а також поверхневих SO₄²⁻, які покращують розділення електрон-діркових пар та пригнічують їх рекомбінацію. Для (X)C,S_{TU}-TiO₂(120/450) зі зростанням X ФКА^{UV/VIS} зростає експоненційно зі збільшенням відсотку анатазу.

7. Показано, що в дрібнокристалічних сфероїдальних наноструктурах (X)C,S_{H₂SO₄}-TiO₂(120/370) із зростанням X зменшується вміст анатазу, розміри його кристалітів, змінюється морфологія, мікрomezопориста структура трансформується в мезопористу та непористу, питома площа поверхні змінюється екстремально (при X=0,64) через утворення TiOSO₄·xH₂O. Встановлено, що зі зростанням X, ФКА^{UV}{TC} змінюється симбатно із змінами відсотку анатазу, а ФКА^{VIS}{TC} знижується із зменшенням вмісту міжвузлового C та C/S внаслідок часткового руйнування TiO₂ і зростання вмісту аморфної і кристалічної фази титанілсульфату (TiOSO₄ xH₂O).

8. Встановлено, що при опроміненні сонячним світлом (з середньою енергією 90 мВт/см²), кращі зразки одержаних наноструктур НМ-TiO₂ демонструють вищу, ніж TiO₂ Evonik P-25, ФКА^{Solar}{DC}. Зокрема, R₃₀^{Solar}{DC} складала 77-82 % (58 % для TiO₂ Evonik P-25). Найкращими виявились {(0,05)C,N,F_{NH₄F}-TiO₂(180/0), (0,07)C,N,F_{NH₄F}-TiO₂(180/0)} і (12)C_{НАС}-TiO₂(120/370), які містять міжвузловий вуглець, що забезпечує поглинання світла видимого діапазону, і мають найбільші S_{БЕТ} і S_{мезо}, які забезпечують ефективнішу адсорбцію субстрату. Крім того, перші дві гетеронаноструктури містять анатаз і брукіт з різною енергією валентної зони, що забезпечує більш ефективне розділення фотогенерованих електрон-діркових пар і пригнічення їх рекомбінації, а також ≡Ti-F на поверхні, які ефективно адсорбують молекули води і сприяють генерації OH[•] радикалів дірками валентної зони. Наявність міжвузлового N також забезпечує поглинання видимого світла. Встановлено умови гідротермального золь-гель синтезу наноструктур НМ-TiO₂, кодопованих (НМ=C, N, F, S), які характеризуються низкою фізико-хімічних властивостей, що забезпечують їх високу ФКА в процесах фотоокиснення антибіотиків та барвників при опроміненні світлом видимого діапазону та сонячним світлом.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ

1. **Романовская Н.И.** Влияние структурно-размерных характеристик TiO₂ и его фотокаталитическая активность в реакции окисления тетрациклина / **Н.И. Романовская**, П.А. Манорик, Н.И. Ермохина, П.С. Яремов, В.Н. Гребенников // Теорет. и эксперим. химия. – 2019. – Т. 55, №5. – С. 316 – 324.
2. **Романовская Н.И.** Фотокаталитическая активность наноструктур TiO₂, активированных плавиковой кислотой, в процессах превращения оксидов углерода / **Н.И. Романовская**, М.Л. Овчаров, А.М. Мишура, В.М. Гранчак, П.А. Манорик // Теорет. и эксперим. химия. – 2019. – Т. 55, №6. – С. 373 – 380.
3. **Романовская Н.И.** Влияние модифицирования TiO₂ тиомочевинной на его фотокаталитическую активность в процессах деградации доксициклина / **Н.И. Романовская**, П.А. Манорик, А.В. Селищев, Н.И. Ермохина, П.С. Яремов, В.Н. Гребенников, С.Н. Щербаков, Д.Р.Т. Цан // Теорет. и эксперим. химия. – 2020. – Т. 56, №3. – С. 172 – 180.
4. **Romanovska N. I.** Influence of calcination temperature on structural-dimensional characteristics of C,S-doped TiO₂ nanostructures and their photocatalytic activity in the ceftazidime and doxycycline photodegradation processes / **N. I. Romanovska**, P. A. Manoryk, O. V. Selyshchev,

P. S. Yaremov, O. V. Shylzshenko, A.V. Terebilenko, S. M. Shcherbakov, D. R. T. Zahn // Ukrainian Chemistry Journal. – 2020. – V. 86, №10. – С. 95 - 119.

5. Патент на винахід №121633 Україна, МПК C01G 23/053 B01J 21/06 Спосіб одержання діоксиду титану / **Н.І. Романовська**, П.А. Манорик, Н.І. Єрмохіна, П.С. Яремов, В.М. Гребенніков, О.В. Шульженко; заявник та власник патенту Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України; № а2019 04729; заявл. 03.05.2019; опубл. про заявку 25.09.2019, бюл. №18; опубл. 25.06.2020, бюл. №12.

6. Патент на винахід №121634 Україна, МПК C01G 23/053 B01J 21/06 Спосіб одержання діоксиду титану / **Н.І. Романовська**, П.А. Манорик, Н.І. Єрмохіна, П.С. Яремов, В.М. Гребенніков, О.В. Шульженко; заявник та власник патенту Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України; № а2019 04732; заявл. 03.05.2019; опубл. про заявку 25.09.2019, бюл. №18; опубл. 25.06.2020, бюл. №12.

7. Патент на винахід №121943 Україна, МПК C01G 23/053 B01J 21/06 Спосіб одержання діоксиду титану / **Н.І. Романовська**, П.А. Манорик, Н.І. Єрмохіна, П.С. Яремов, В.М. Гребенніков, О.В. Шульженко; заявник та власник патенту Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України; № а2019 04736; заявл. 03.05.2019; опубл. про заявку 10.10.2019, бюл. №19; опубл. 10.08.2020, бюл. №15.

8. Патент на винахід №122739 Україна, МПК C01G 23/053 B01J 21/06 Спосіб синтезу напівпродукту для одержання нанорозмірного анатазу сфероїдальної морфології / **Н.І. Романовська**, П.А. Манорик, Н.І. Єрмохіна, П.С. Яремов, В.М. Гребенніков, О.В. Шульженко; заявник та власник патенту Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України; № а2019 04733; заявл. 03.05.2019; опубл. про заявку 25.09.2019, бюл. №18; опубл. 28.12.2020, бюл. №24.

9. Патент на корисну модель №139408 Україна, МПК C01G 23/053 Спосіб одержання діоксиду титану / **Н.І. Романовська**, П.А. Манорик, Н.І. Єрмохіна, П.С. Яремов, В.М. Гребенніков, О.В. Шульженко; заявник та власник патенту Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України; № u2019 04730; заявл. 03.05.2019; опубл. 10.01.2020, бюл. №1.

10. Патент на корисну модель №1394089 Україна, МПК C01G 23/053 Спосіб одержання діоксиду титану / **Н.І. Романовська**, П.А. Манорик, Н.І. Єрмохіна, П.С. Яремов, В.М. Гребенніков, О.В. Шульженко; заявник та власник патенту Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України; № u2019 04734; заявл. 03.05.2019; опубл. 10.01.2020, бюл. №1.

11. Патент на корисну модель №139410 Україна, МПК C01G 23/053 Спосіб одержання діоксиду титану / **Н.І. Романовська**, П.А. Манорик, Н.І. Єрмохіна, П.С. Яремов, В.М. Гребенніков, О.В. Шульженко; заявник та власник патенту Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України; № u2019 04735; заявл. 03.05.2019; опубл. 10.01.2020, бюл. №1.

12. Патент на корисну модель №141014 Україна, МПК C01G 23/053 Спосіб одержання діоксиду титану / **Н.І. Романовська**, П.А. Манорик, Н.І. Єрмохіна, П.С. Яремов, В.М. Гребенніков, О.В. Шульженко; заявник та власник патенту Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України; № u2019 04731; заявл. 03.05.2019; опубл. 25.03.2020, бюл. №6.

13. **Романовська Н.І.**, Вплив структурно-розмірних характеристик TiO_2 на фотокаталітичну активність в реакції деградації тетрацикліну / **Н.І. Романовська**, П.А. Манорик // III міжнародна (XIII українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» -2020, (Вінниця, Україна, 25 – 27 березня 2020): тези доп. – Вінниця, 2020. - С. 58.

14. **Романовська Н.І.** Фотокаталітична активність TiO_2 наноструктур, сформованих в присутності HF, в процесах перетворення оксидів вуглецю / **Н.І. Романовська**, М.Л. Овчаров, А.М. Мішура, В.М. Гранчак, П.А. Манорик // XXI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії», (Київ, Україна, 20 – 22 травня 2020): тези доп. –Київ, 2020. – С. 221.

15. **Romanovska N.I.** Photocatalytic activity of fluorinated TiO_2 nanostructures in degradation of methylene orange and doxycycline / **N.I. Romanovska**, V.M. Grebennikov, P.A. Manoryk // Ukrainian conference with international participation "Chemistry, physics and technology of surface" dedicated to the 90th birthday of Academician Aleksey Chuiko, (Kyiv, Ukraine, October 21 – 22, 2020): abstr. - Kyiv, 2020. – P. 152.

16. **Romanovska N.I.** Controlled sol-gel synthesis and photocatalytic activity of C-doped TiO_2 nanostructures / **N.I. Romanovska**, P.A. Manoryk // International research and practice conference: "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO - 2020), (Lviv, Ukraine, August 26-29 2020): abstr. – Lviv, 2020. - P.136

17. **Romanovska N.I.** C, S-doped TiO_2 nanostructures: synthesis, structure and photocatalytic activity in antibiotics photodegradation processes / **N.I. Romanovska**, P.A. Manoryk, V.M. Grebennikov, O.V. Shulzhenko // Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «Хімія, фізика і технологія поверхні», присвяченої 35-річчю з дня заснування Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, (м.Київ, Україна, 26-27 травня 2021): тези доп. - Київ, 2021. – С. 177.

18. **Романовська Н.І.** Вплив умов допування сполуками сірки на фізико-хімічні та фотокаталітичні властивості діоксиду титану / **Н.І. Романовська** // XLVII конференція-конкурс молодих вчених і спеціалістів Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України (Київ, Україна, 17 березня 2016): тези доп. – Київ, 2016. – С. 19 – 20.

19. **Романовська Н.І.** Вплив S- і F-допування на структуру та фізико-хімічні властивості діоксиду титану / **Н.І. Романовська** // XLVIII конференція-конкурс молодих вчених і спеціалістів Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, присвячена 90-й річниці від дня заснування Інституту (Київ, Україна, 23 березня 2017): тези доп. – Київ, 2017. – С. 27 – 28.

20. **Романовська Н.І.** Вплив хімічної природи сполук сірки та умов золь-гель синтезу на фізико-хімічні та функціональні властивості наноструктур TiO_2 / **Н.І. Романовська** // XLIX конференція-конкурс молодих вчених і спеціалістів Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, присвячена 100 річчю від дня заснування Національної академії наук України (Київ, Україна, 22 березня 2018): тези доп. – Київ, 2018. – С. 21 – 22.

21. **Романовська Н.І.** Вплив C- та S-допантів на структуру та фізико-хімічні властивості пористих наноструктур TiO_2 / **Н.І. Романовська** // L конференція-конкурс молодих вчених і спеціалістів Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського Національної академії наук України (Київ, Україна, 22 березня 2019): тези доп. – Київ, 2019. – С. 19 – 20.

АНОТАЦІЯ

Романовська Н.І. – Одержання, будова і фотокаталітичні властивості наноструктур TiO_2 , допованих C, N, F, S. –Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Інститут фізичної хімії ім.Л.В.Писаржевського, Національна академія наук України, Київ, 2021.

Дисертація присвячена дослідженню впливу співвідношення (X) концентрацій прекурсорів неметалевих допантів (C, N, F, S) та титану ($\text{Ti}(\text{BuO})_4$) в реакційній суміші, що мі-

стить оцтову кислоту, і з якої одержували спочатку золи наноструктур HM-TiO_2 , які піддавали гідротермальній обробці, та температури кальцинування (T_K) на фізико-хімічні властивості одержаних $(X)\text{HM-TiO}_2(T_{\text{ГТО}}/T_K)$ наноструктур, зокрема, фазовий та хімічний склад, будову, морфологію, адсорбційні властивості, а також дослідженню впливу X і T_K на фотокаталітичну активність цих наноструктур при опроміненні світлом ультрафіолетового (ФКА^{UV}) та видимого діапазонів (ФКА^{VIS}), а також сонячним світлом ($\text{ФКА}^{\text{Solar}}$), в рідкофазних процесах фотодеградації доксицикліну (DC), тетрацикліну (ТС), цефтазидиму (СФТ), метиленового блакитного (МВ), метилоранжу (МО) й газофазних процесах фотоокиснення CO , фотовідновлення CO_2 . В роботі синтезовано доповані (С) та кодовані (С, F; С, N, F; С, S) неметалами $(X)\text{HM-TiO}_2(T_{\text{ГТО}}/T_K)$ наноструктури із морфологією нанолістів, наносфер, які складаються з нанолістів або сферичних нанокристалів з різною щільністю пакування, або близьких до сферичних частинок різного хімічного складу в залежності від природи прекурсора HM , X , T_K . З використанням сукупності незалежних фізико-хімічних методів досліджено фазовий та хімічний склад, особливості текстур, які зазнають істотних змін в залежності від природи прекурсора HM , X , T_K . Показано наявність в $(X)\text{HM-TiO}_2(T_{\text{ГТО}}/T_K)$ міжвузлових допантів (С або/та S та/або N), які забезпечують їх здатність поглинати світло видимого діапазону і високу ФКА^{VIS} . Виявлено експоненційні залежності змін вмісту анатазу (А, %), $S_{\text{БЕТ}}$ і $\text{ФКА}^{\text{UV/VIS}}$ як від X , так і T_K , екстремальні залежності змін А %, $S_{\text{БЕТ}}$, загального адсорбційного об'єму, об'єму елементарної комірки, $\text{ФКА}^{\text{UV/VIS}}$ від T_K та змін $\text{ФКА}^{\text{UV/VIS}}$ від X . Показано, що в ряді випадків $\text{ФКА}^{\text{UV/VIS}}$ змінюються симбатно із змінами вмісту анатазу, $S_{\text{БЕТ}}$, об'єму елементарної комірки при збільшенні X . Визначено оптимальні умови одержання наноструктур з оптимальним балансом їх фізико-хімічних характеристик, які забезпечують їх високу $\text{ФКА}^{\text{UV/VIS}}$. Запропоновано нові способи контрольованого гідротермального золь-гель синтезу допованих наноструктур з високою $\text{ФКА}^{\text{UV/VIS}}$, які захищено патентами України. Встановлено, що $\text{ФКА}^{\text{UV/VIS}}$ одержаних наноструктур в досліджених процесах фотодеградації антибіотиків та барвників в разі є більшою, порівняно з стандарним фотокаталізатором TiO_2 Evonik P-25, а ФКА^{UV} в процесах фотоокиснення CO і фотовідновлення CO_2 є вищою, ніж для багатьох відомих фотокаталізаторів. Найактивніші серед досліджених зразків протестовано в процесі фотодеградації DC при опроміненні сонячним світлом і показано, що для деяких з них конверсія за 30 хв. досягає 85%.

Ключові слова: наноструктури TiO_2 , доповані немелами С, N, F, S, будова, фазовий і хімічний склад, морфологія, текстура, міжвузлові допанти, фотокаталітична активність, антибіотики, барвники, CO , CO_2 .

АННОТАЦИЯ

Романовская Н.И. - Получение, строение и фотокаталитические свойства наноструктур TiO_2 , допированных С, N, F, S -Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия. - Институт физической химии им.Л.В.Писаржевского, Национальная академия наук Украины, Киев, 2021.

Диссертация посвящена исследованию влияния соотношения (X) концентраций прекурсоров неметаллических допантов (С, N, F, S) и титана ($\text{Ti}(\text{BuO})_4$) в золь-гель реакционной смеси, содержащий уксусную кислоту, из которой получали сначала золи наноструктур HM-TiO_2 , которые подвергали гидротермальной обработке, и температуры кальцинирования (T_K) на физико-химические свойства полученных $(X)\text{HM-TiO}_2(T_{\text{ГТО}}/T_K)$ наноструктур, в частности, фазовый и химический состав, строение, морфологию, адсорбционные свойства, а также исследованию влияния X и T_K на фотокаталитическую активность

этих наноструктур при облучении светом ультрафиолетового (ФКА^{UV}) и видимого диапазонов (ФКА^{VIS}), а также солнечным светом (ФКА^{Solar}), в жидкофазных процессах фотодеградации доксицилина (DC), тетрациклина (TC), цефтазидима (CFT), метиленового голубого (MB), метилоранжа (MO) и газофазных процессах фотоокисления CO, фотовосстановления CO₂. В работе синтезированы допированные (C) и кодопованные (C, F; C, N, F; C, S) неметаллами (X) NM-TiO₂ (T_{ГТО}/T_К) наноструктуры с морфологией наноллистов, наносфер, состоящих из наноллистов или сферических нанокристаллов с разной плотностью упаковки, или близких к сферическим частиц различного химического состава в зависимости от природы прекурсора NM, X, T_К. С использованием совокупности независимых физико-химических методов исследовано фазовый и химический состав, охарактеризованы особенности их текстуры, которые претерпевают существенные изменения в зависимости от природы прекурсора NM, X, T_К. Показано наличие в (X) NM-TiO₂ (T_{ГТО}/T_К) междузловых допантов (C или/ и S и / или N), которые обеспечивают их способность поглощать свет видимого диапазона и высокую ФКА^{VIS}. Выявлены экспоненциальные зависимости изменений содержания анатаза (% A), S_{БЕТ} и ФКА^{UV/VIS} как от X, так и T_К, экстремальные зависимости изменений % A, S_{БЕТ}, общего адсорбционного объема, объема элементарной ячейки, ФКА^{UV/VIS} от T_К и изменений ФКА^{UV/VIS}. Показано, что в ряде случаев ФКА^{UV/VIS} изменяются симбатно с изменениями A, %, S_{БЕТ}, объемом элементарной ячейки при увеличении X. Определены оптимальные условия получения наноструктур с оптимальным балансом их физико-химическими характеристик, которые обеспечивают их высокую ФКА^{UV/VIS}. Предложены новые способы контролируемого гидротермального золь-гель синтеза допированных наноструктур с высокой ФКА^{UV/VIS}, которые защищены патентами Украины. Установлено, что ФКА^{UV/VIS} полученных наноструктур в исследованных процессах фотодеградации антибиотиков и красителей в разы является большей по сравнению со стандартным фотокатализатором TiO₂ Evonik P-25, а ФКА^{UV} в процессах фотоокисления CO и фотовосстановления CO₂ выше, чем для многих известных фотокатализаторов. Самые активные среди исследованных образцов протестирован в процессе фотодеградации DC при облучении солнечным светом и показано, что для некоторых из них конверсия за 30 мин. достигает 85%.

Ключевые слова: наноструктуры TiO₂, допированные неметаллами C, N, F, S) строение, фазовый и химический состав, морфология, текстура, междузловые допанты, фотокаталитическая активность, антибиотики, красители, CO, CO₂.

SUMMARY

Romanovska N.I - Preparation, structure and photocatalytic properties of TiO₂ nanostructures, doped by C, N, F, S -Manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of the candidate of chemical sciences on a specialty 02.00.04 - physical chemistry. – L.V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2021.

The dissertation is devoted to the research of the influence of the ratio (X) of the concentrations of precursors of non-metallic dopants (C, N, F, S) and titanium (Ti (BuO)₄) in the sol-gel reaction mixture containing acetic acid, and from which first obtained ash nanostructures NM-TiO₂, which were subjected to hydrothermal treatment, and calcination temperature on the physicochemical properties of the obtained (X) NM-TiO₂ nanostructures, in particular, phase and chemical composition, morphology, adsorption properties, as well as the study of the influence of X and T_К on the photocatalytic activity of these nanostructures under ultraviolet (PCA^{UV}) and visible (PCA^{VIS}) light irradiation, as well as sunlight (PCA^{Solar}), in the photodegradation processes of doxycycline (DC), tetracycline (TC), ceftazidime (CFT), methylene blue (MB),

methyl orange (MO) and gas-phase processes of CO photooxidation, CO₂ photoreduction. In this work C-doped and codoped (C, F; C, N, F; C, S) with nonmetals (X) NM-TiO₂ (T_{HTT}/T_C) nanostructures nanosheets, nanospheres consisting of nanolines or spherical nanocrystals with different packing densities, or close to spherical particles of different chemical composition depending on the nature of the precursor NM, X, T_C were obtained. Using a set of independent physicochemical methods, the structure, phase and chemical composition were studied, the features of the structure, which undergo significant changes depending on the nature of the precursor NM, X, T_C. The presence of interstitial dopants (C or / and S and/or N) in (X) NM-TiO₂ (T_{HTT}/T_C) is shown, which provide their ability to absorb light in the visible range and high FCA^{VIS}. Exponential dependences of changes in the content of anatase (A, %), S_{BET} and PCA^{UV/VIS} from both X and T_C, extreme dependences of changes in A, %, S_{BET}, total adsorption volume, unit cell volume, PCA^{UV/VIS} from T_C and changes of PCA^{UV/VIS} from X. It is shown that in some cases PCA^{UV/VIS} will change sympathetically with changes of A, %, S_{BET}. The optimal conditions for obtaining nanostructures with the optimal balance of their physico-chemical characteristics, which provide their high PCA^{UV/VIS}, are determined. New methods of controlled hydrothermal sol-gel synthesis of doped nanostructures with high PCA^{UV/VIS}, which are protected by patents of Ukraine, are proposed. It was found that PCA^{UV/VIS} of the obtained nanostructures in the studied processes of photodegradation of antibiotics and dyes is many times higher than the standard photocatalyst TiO₂ Evonik P-25, and PCA^{UV} in the processes of photooxidation of CO and photoreduction of CO₂ is higher than for many known photocatalysts. The most active among the studied samples were tested in the process of DC photodegradation under sunlight irradiation and it was shown that for some of them the conversion in 30 minutes reaches 85%.

Key words: nonmetals (C, N, F, S) doped TiO₂ nanostructures, phase and chemical composition, morphology, texture, interstitial dopants, photocatalytic activity, antibiotics, dyes, CO, CO₂.