



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 158892

(13) U

(51) МПК

C01G 23/047 (2006.01)

C01G 23/053 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2024 03800

(22) Дата подання заявки: 24.07.2024

(24) Дата, з якої є чинними
права інтелектуальної
власності: 03.04.2025

(46) Публікація відомостей
про державну
реєстрацію: 02.04.2025, Бюл.№ 14

(72) Винахідник(и):

Лавриненко Олена Миколаївна (UA),
Загорний Максим Микитович (UA),
Корнієнко Оксана Анатоліївна (UA)

(73) Володілець (володільці):

ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ
МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ІМ. І.М.
ФРАНЦЕВИЧА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ
НАУК УКРАЇНИ,
вул. Омеляна Прицака, 3, м. Київ, 03142
(UA)

(54) СПОСІБ КАТАЛІТИЧНО-ФОТОКАТАЛІТИЧНОЇ ДЕКТРУКЦІЇ ОРГАНІЧНИХ БАРВНИКІВ ЗА УЧАСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНОГО ДІОКСИДУ ТИТАНУ

(57) Реферат:

Спосіб каталітично-фотокаталітичної деструкції органічних барвників за участі нанокмполітіів на основі модифікованого діоксиду титану включає нагрівання та ультрафіолетове опромінювання суспензії діоксиду титану з розчином метиленового блакитного. Процес деструкції проводять в два етапи, на першому з яких розчин органічного барвника нагрівають в присутності частинок композитів на основі діоксиду титану, а на другому - опромінюють ультрафіолетом.

UA 158892 U

Корисна модель належить до галузі матеріалознавства, а саме розробки способу каталітично-фотокаталітичної деструкції органічних барвників в присутності нанокмполімерів на основі діоксиду титану, модифікованого благородними металами і рідкісноземельними елементами.

На сьогоднішній день знешкодження рідких відходів виробництв текстильної, шкіряної, паперової, харчової промисловості проводять рядом відомих методів, серед яких значної уваги приділено фотокаталітичній деструкції барвників під впливом видимого світла та ультрафіолетового опромінювання. Як каталізатори значного розповсюдження набули напівпровідникові матеріали, зокрема оксиди мангану, цинку, титану, а також композиційні матеріали на їх основі, які містять у своєму складі катіони металів з низькою заборонною зоною, благородні метали, неметали, зокрема, вуглець, рідкісноземельні елементи тощо. Введення в структуру оксидних напівпровідників речовин-допанта дає змогу підвищити фотокаталітичну активність матеріалів та розширити діапазон їх активності на спектр видимого світла, що сприяє зниженню собівартості процесу деструкції барвників. Структури на основі діоксиду титану широко використовуються при створенні матеріалів фотокаталітичної дії завдяки ряду переваг, у порівнянні з каталізаторами на основі благородних металів, внаслідок їх низької собівартості, корозійної стійкості в агресивному середовищі, відсутності токсичності та ефективності під впливом УФ-опромінювання. Деструкцію органічних барвників у присутності частинок діоксиду титану проводять фотокаталітичним шляхом в діапазоні довжини хвилі від 254 до 380 нм, що відповідає спектру УФ-опромінювання і, частково, видимого світла. В більшості випадків гетерогенні каталізатори на основі діоксиду титану мають чітку спрямованість на руйнування окремих барвників, в деяких випадках це стосується окремих груп (або класів), наприклад аніонних або катіонних барвників, азосполук тощо.

Основні вимоги для ефективного проведення фотокаталітичного руйнування органічних сполук стосуються створення універсальних фотокаталізаторів, активність яких проявляється в широкому діапазоні фізико-хімічних умов, та організації процесу деструкції барвників, яка забезпечує високий рівень знешкодження розчинів, простоту проведення процесу і його економічну привабливість.

Відомий спосіб розкладу метилового помаранчевого з використанням частинок феруму та кліноптилоліту (природного цеоліту) [E. Xingu-Contreras, G. García-Rosales, I. García-Sosa, A. Cabral-Prieto Degradation of methyl orange using iron nanoparticles with/without support at different conditions. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 292, 109782], який полягає у варіюванні концентрацією розчинів барвників, значенням рН та температурою при контакті частинок з розчинами без опромінювання суспензії. Недоліками цього методу є поєднання каталітичного процесу (нагрівання суспензії до 50 °C) та фотокаталізу під впливом видимого світла тривалість яких складає 6-17 годин при досягненні ефективності деструкції від 80 до 100 %, що потребує значних енергетичних витрат при великих об'ємах розчинів, які підлягають деструкції.

Як найближчий аналог вибрано спосіб [Chen, Y.-W.; Hsu, Y.-H. Effects of Reaction Temperature on the Photocatalytic Activity of TiO₂ with Pd and Cu Cocatalysts. Catalysts 2021, 11, 966. <https://doi.org/10.3390/catal11080966>], ідея якого включає поєднання каталітичного і фотокаталітичного процесів при деструкції органічних речовин в присутності частинок композитів Pd/TiO₂ Cu/TiO₂ та TiO₂. При впровадженні даного способу частинки діоксиду титану, модифікованого паладієм і міддю, вводили в розчин метилового блакитного (10 мг/дм³), перемішували 1 год. в темряві та опромінювали в УФ діапазоні (на довжині хвилі 254 нм) при нагріванні суспензії в діапазоні температур від 0 до 70 °C протягом 80 хв. Оптимальною температурою проведення фотокаталізу визнано 50-80 °C. Недоліками способу є необхідність в активуванні частинок композитів протягом 12 год. за допомогою двох UVC ламп; низька концентрація розчину барвника, який підлягає деструкції (10 мг/дм³); тривалість процесу до 80 хв. при нагріванні розчину до 70 °C, що є неприпустимим для промислових об'ємів розчину внаслідок необхідності створення пристрою, який забезпечить одночасно проведення процедур нагрівання і опромінювання; висока температура нагрівання суспензії, що буде супроводжуватися випаровуванням і концентруванням розчину; значні витрати електроенергії.

В основу корисної моделі поставлена задача розробити спосіб деструкції органічних барвників у водному дисперсійному середовищі в присутності нанокмполімерів на основі діоксиду титану, модифікованого благородними металами та рідкісноземельними елементами, для чого процес деструкції проводять при послідовному проведенні каталітичного процесу (при нагріванні суспензії) та фотокаталітичного процесу (УФ-опромінювання суспензії), що призводить до деструкції та мінералізації молекул органічних барвників при нижчих витратах електроенергії за менший проміжок часу при менших витратах фотокаталізатора та більшій концентрації розчину.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі каталітично-фотокаталітичної деструкції органічних барвників за участі нанокompозитів на основі модифікованого діоксиду титану, що включає нагрівання та ультрафіолетове опромінювання суспензії діоксиду титану з розчином метиленового блакитного, згідно з корисною моделлю, процес деструкції проводять в два етапи, на першому з яких розчин органічного барвника нагрівають в присутності частинок композитів на основі діоксиду титану, а на другому – опромінюють ультрафіолетом.

Процес деструкції органічних барвників, зокрема, метиленового блакитного, малахітового зеленого, родаміну Б, метилового помаранчевого, помаранчевого Ж, реалізується при послідовному проведенні 1) каталітичного процесу, який полягає у перемішуванні суспензії, що складається з наночастинок композиту на основі діоксиду титану, модифікованого благородними металами або рідкісноземельними елементами, і розчину барвника впродовж 20 хв в темряві або за умов видимого світла, що призводить до руйнування хромофорної частини барвників, і 2) фотокаталітичного процесу під впливом ультрафіолетового опромінювання або видимого світла – УФ- або ВС-УФ-опромінювання суспензії, яка складається з частинок нанокompозиту і розчину, що містить ароматичні залишки барвників, впродовж 20-40 хв. Таким чином, сумарна тривалість процесу деструкції барвників до 98-99,5 % не перебільшує 40 хв, з яких каталітична стадія становить 5-20 хв, а фотокаталітична - не перебільшує 20 хв. Опромінювання проводять при довжинах хвиль 254 і 300 нм.

Ступінь деструкції барвників може варіювати залежно від хімічного складу органічного барвника та складу і структури нанокompозиту. Експериментальним шляхом були визначені ряди ефективності деструкції (у %) для частинок композитів на основі модифікованого діоксиду титану за 60 хвилин обробки, що дає можливість оптимального вибору складу суспензії:

помаранчевий Ж (Orange G):

$\text{TiO}_2\&\text{CeO}_2$ (16.5 %) < TiO_2 (28 %) < $\text{TiO}_2\&\text{Ag}$ (45 %) < $\text{TiO}_2\&\text{Pd}$ (99.5 %)

метиловий помаранчевий (Methyl Orange):

$\text{TiO}_2\&\text{CeO}_2$ (6.1 %) < $\text{TiO}_2\&\text{Ag}$ (27 %) < TiO_2 (63.5 %) < $\text{TiO}_2\&\text{Pd}$ (93.5 %)

родамін Б (Rhodamine B):

$\text{TiO}_2\&\text{CeO}_2$ (36.5 %) < TiO_2 (69 %) < $\text{TiO}_2\&\text{Ag}$ (73.5 %) < $\text{TiO}_2\&\text{Pd}$ (81.5 %)

метиленовий блакитний (Methylene Blue):

$\text{TiO}_2\&\text{Pd}$ (85.5 %) < TiO_2 (91 %) < $\text{TiO}_2\&\text{CeO}_2$ (91.5 %) < $\text{TiO}_2\&\text{Ag}$ (98 %)

Приклади реалізації за корисною моделлю

Приклад 1.

Для проведення процесу деструкції малахітового зеленого у водному дисперсійному середовищі з концентрацією барвника 20 мг/дм³ було вибрано частинки нанокompозиту на основі діоксиду титану (98 мас. %), модифікованого сріблом з масовим вмістом благородного металу 2 мас. %. Основу нанокompозиту складає структура анатазу; срібло відновлено до металічного стану на поверхні титан-оксидної матриці. Суспензію готують таким чином: 100 мг порошку нанокompозиту вводять в 80 мл розчину барвника і перемішують 20 хв для досягнення системою рівноваги після чого суспензію перемішують при нагріванні (50 °C) впродовж 10 хвилин, що призводить до деструкції хромофорної складової барвника.

На фіг. 1а наведено УФ-ВС-спектр деструкції хромофорної складової малахітового зеленого з концентрацією 20 мг/дм³ в присутності частинок нанокompозиту анатаз-срібло з масовим вмістом TiO_2 – 98 мас % і Ag 2 - мас% при нагріванні суспензії при 50 °C.

УФ-ВС-спектр розчину, відокремленого від частинок композиту у відцентрованому полі при 10 g впродовж 20 хв, на якому видно зникнення хромофорних піків малахітового зеленого при 617 нм та при 425 нм після 10 хв нагрівання розчину.

На фіг.1б наведено УФ-ВС-спектр деструкції ароматичної складової малахітового зеленого з концентрацією 20 мг/дм³ в присутності частинок нанокompозиту анатаз-срібло з масовим вмістом TiO_2 – 98 мас % і Ag 2 - мас% при УФ-опромінюванні на довжині хвилі 300нм.

Подальшу обробку суспензії проводили під впливом УФ-опромінювання суспензії при довжині хвилі 300 нм, що призводило до поступового зниження рефлексу ароматичної складової барвника при 255 нм до повного його зникнення та мінералізації розчину за 40 хв опромінювання (фіг. 1б). Зменшення концентрації барвника до 10 мг/дм³ або збільшення вмісту каталізатора до 200-300 мг пропорційно зменшує тривалість обробки суспензії в ході фотокаталізу. Кінетика каталітично-фотокаталітичної деструкції малахітового зеленого відповідає псевдо першому порядку з коефіцієнтом кореляції $R^2=0,9934$ та константою швидкості реакції $5,8 \cdot 10^{-3}$ 1/хв.

Приклад 2.

Для деструкції розчину помаранчевого Ж з концентрацією барвника 20 мг/дм³ було вибрано частинки нанокompозиту на основі діоксиду титану анатазної модифікації з масовим вмістом

98 %, модифікованого паладієм з масовим вмістом 2 %. Процес проводили таким чином: 100 мг порошку перемішували в 80 мл розчину барвника без нагрівання і без перемішування в темряві для досягнення системою рівноваги, що супроводжувалось руйнуванням хромофорної складової барвника при 480 та 331 нм та ароматичної складової при 248 нм при опромінюванні суспензії на довжині хвилі 300 нм впродовж 60 хв. Ступінь деструкції досягав 97 %. Реакція деструкції підпорядкована псевдопершому порядку з коефіцієнтом кореляції $R^2=0,9911$ та константою швидкості реакції $2,4 \cdot 10^{-2}$ 1/хв. (фіг. 2).

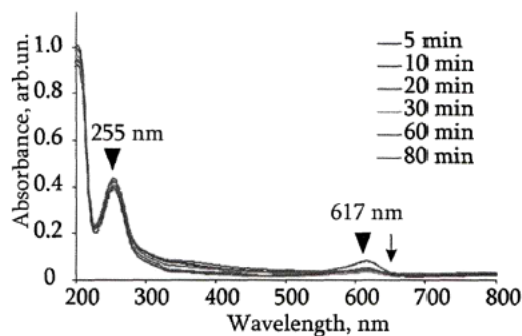
На фіг. 2 наведено УФ-ВС-спектр деструкції хромофорної та ароматичної складової Помаранчевого Ж з концентрацією 20 мг/дм³ в присутності частинок нанокompозиту антаз-паладій з масовим вмістом TiO₂ – 98 мас % і Pd-2 мас % при УФ опромінюванні на довжині хвилі 300 нм.

При нагріванні розчину без опромінювання руйнування хромофорної частини молекули проходило за 20 хв, подальше фотокаталітичне руйнування ароматичної складової закінчувалось після 20 хв опромінювання. Тобто процес деструкції прискорювався на третину і тривав 40 хв.

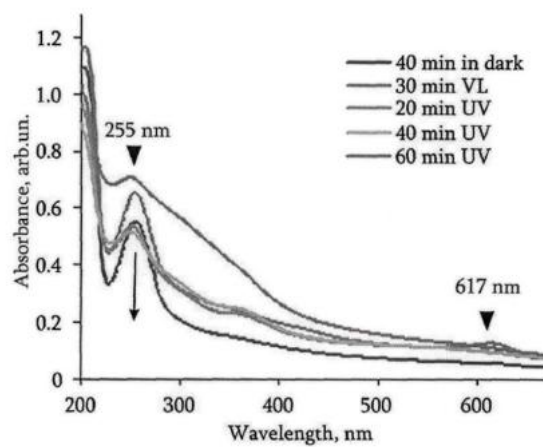
Спосіб, що запропонований, може бути використаний для знешкодження рідких відходів виробництв текстильної, паперової, шкіряної, харчової промисловості, які містять у своєму складі метиленовий блакитний, малахітовий зелений, родамін Б, метиловий помаранчевий, помаранчевий Ж тощо. Використання способу не потребує коректування водневого показника і може відбуватися в широкому діапазоні рН: від 3 до 11, водночас, тривалість обробки пропорційно залежить від концентрації розчину і маси фотокаталізатора. При наявності в розчині кількох барвників процес деструкції носить селективний характер і проходить відповідно до спорідненості складу та електрокінетичних властивостей фотокаталізатора і хімічного складу барвника.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

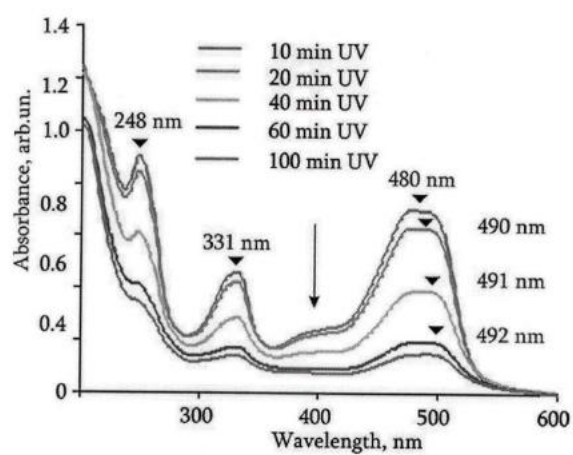
Спосіб каталітично-фотокаталітичної деструкції органічних барвників за участі нанокompозитів на основі модифікованого діоксиду титану, що включає нагрівання та ультрафіолетове опромінювання суспензії діоксиду титану з розчином метиленового блакитного, який **відрізняється** тим, що процес деструкції проводять в два етапи, на першому з яких розчин органічного барвника нагрівають в присутності частинок композитів на основі діоксиду титану, а на другому - опромінюють ультрафіолетом.



фіг.1а



фiр.16



фiр.2