

Министерство образования и науки Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Химический факультет
Кафедра физической и коллоидной химии



ДОПУСТИТЬ К ПРЕДСТАВЛЕНИЮ ГЭК
Руководитель ООП
д-р физ.-мат. наук, профессор
И.А. Курзина
« 16 » мая 2019 г.

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

об основных результатах подготовленной научно – квалификационной работы (диссертации)

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА И
ВИСМУТА ДЛЯ ФОТОРАЗЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

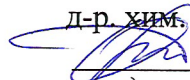
по основной образовательной программе подготовки научно-педагогических кадров в
аспирантуре

направление подготовки 04.06.01 – Химические науки

Водянкин Андрей Алексеевич

Научный руководитель

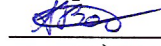
д-р. хим. наук, профессор


подпись О.В. Водянкина

« 16 » мая 2019 г.

Автор работы

аспирант


подпись А.А. Водянкин

Томск-2019

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования

Проблема загрязнения водной и воздушной среды в последние годы становится всё более актуальной. Существует ряд подходов к очистке промышленных выбросов и обеспечению более чистого производственного процесса. Среди них можно выделить процессы каталитического дожига, сорбционные методы и фильтрацию. Данные решения обладают рядом недостатков, таких как необходимость поддержания высокой температуры при относительно низкой концентрации органических загрязнителей в газовой смеси (дожиг) или регулярной замены фильтрующих/хемосорбирующих агентов. В качестве альтернативного решения перспективно применение фотокаталитических процессов, реализующихся при комнатной температуре и инициируемых излучением видимого и ультрафиолетового диапазона спектра. Разработка эффективных фотокатализаторов и изучение закономерностей протекания реакций с их участием позволит реализовать данные физико-химические процессы в рамках концепции “зелёной химии”.

Цель работы

Целью данной работы являлось установление влияния состава, структуры и физико-химических свойств титан- и висмутсодержащих фотокатализаторов на адсорбционные свойства их поверхности и фотокаталитическую активность в реакциях фоторазложения красителей и метанола.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Установить зависимость между фазовым составом, свойствами поверхности диоксида титана и его фотокаталитической активностью в реакции разложения Родамина Б.
2. Исследовать влияние способа введения серебра (метод фотоосаждения, метод пропитки) на физико-химические свойства и ширину запрещенной зоны TiO_2 .
3. Выявить влияние наночастиц серебра, фотоосажденных на TiO_2 , на разделение свободных носителей заряда и генерацию активных частиц в

фотокаталитических экспериментах с применением органических соединений (п-бензохинон, изопропиловый спирт, трилон Б), действующих как ловушки для радикалов.

4. Изучить влияние способа синтеза (метод гидротермальной обработки, механохимическая активация) на механизм и природу формирующихся фаз в композитах на основе силикатов висмута.

5. Определить влияние фазового состава и физико-химических свойств композитов на основе силикатов висмута на кинетику и механизм реакции фоторазложения Родамина Б в ультрафиолетовом и видимом свете; оценить фотокаталитические свойства в фотоокислении метанола.

Научная новизна

Впервые проведён синтез фотоактивных композитов на основе силикатов висмута методом механической активации, исследованы их физико-химические свойства, а также активность в реакции разложения Родамина Б в водных растворах.

Детализирован механизм фоторазложения красителя Родамин Б в присутствии Ag/TiO₂. На основании экспериментального исследования фоторазложения красителя при облучении УФ- и видимым излучением в присутствии ловушек радикалов (п-бензохинон, изопропиловый спирт, трилон Б) детализировано влияние НЧ Ag, фотовосстановленных на поверхности TiO₂, на формирование активных частиц в водном растворе Родамина Б. Установлено, что при использовании УФ-излучения серебросодержащие фотокатализаторы проявляют более высокую активность, чем исходный TiO₂ за счёт лучшего разделения свободных носителей заряда, в то время как в видимом свете электроны красителя, переходящие на катализатор в результате сенсibilизации и локализованные на частицах Ag, ввиду образования барьера Шоттки, активно участвуют в образовании супероксид-анионов, что приводит к снижению общей активности серебросодержащих систем по сравнению с исходным TiO₂ в процессе фотоминерализации красителя и повышению вклада реакции N-деэтилирования исходного субстрата.

Впервые показано влияние фазового состава композитов на основе силикатов висмута на фотоокисление Родамина Б в водном растворе. Показано, что увеличение содержания фазы силленита ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$) в составе композита приводит к росту константы скорости фоторазложения красителя.

Апробация работы

Научные результаты, полученные в ходе диссертационной работы, были представлены на международных конференциях: XII European Congress on Catalysis “Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources” (Казань, 2015), IV и V Международные научные школы-конференции “Catalysis: From Science to Industry” (Томск, 2016 и 2018), XIV Международной конференции студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2017), а также на 12th International Symposium on Heterogeneous Catalysis (Sofia, Bulgaria, 2018).

Работа выполнялась в рамках проектов 8.2.07.2015, 8.2.03.2018 Программы повышения конкурентоспособности ТГУ, договора 4092/1 (шифр Н 982190).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и поставленные задачи проводимого исследования, отражены научная новизна и практическая значимость полученных в ходе работы результатов.

В **первой главе** приведён литературный обзор, в котором рассмотрены основные подходы к управлению электронной структурой фотокатализаторов и приведены механизмы фотокаталитических реакций в различных условиях. Особое внимание уделено силикатам висмута как перспективным материалам для создания фотокатализаторов, способных проявлять каталитическую активность при облучении видимым светом и формировать комплексные композитные структуры на основе собственных фаз различной стехиометрии. Во **второй главе** описаны методики синтеза фотокатализаторов на основе диоксида титана и силиката висмута, методы определения физико-химических

свойств и структуры полученных систем, а также исследования фотокаталитической активности в тестовом эксперименте по фотоокислению красителя Родамина Б и окисления метанола. В **третьей главе** приведены результаты физико-химического исследования образцов на основе диоксида титана и их фотокаталитических свойств в реакции фотоокисления Родамина Б. **Четвёртая глава** рассматривает строение и физико-химические свойства силикатов висмута, синтезированных различными способами, а также их фотокаталитическую активность в фотоокислении Родамина Б в водном растворе и фотоокисления метанола в газовой фазе.

Выводы

1. На основании систематического исследования комплексом физико-химических методов показано, что свойства поверхности образцов TiO_2 , синтезированных разными способами, определяют способность катализаторов к адсорбции Родамина Б, при этом фотокаталитическая активность TiO_2 зависит от адсорбции красителя и фазового состава исследуемых образцов.

2. По результатам ЭСДО показано, что нанесение серебра на поверхность TiO_2 Degussa P25 методом фотоосаждения приводит к возникновению явления плазмонного резонанса. При этом использование метода пропитки TiO_2 избытком раствора AgNO_3 сопровождается менее равномерным распределением частиц Ag по поверхности носителя и приводит к большему поглощению образцов в видимой области спектра, чем для образцов, приготовленных методом фотоосаждения.

3. Введение наночастиц Ag на поверхность TiO_2 способствует лучшему разделению свободных носителей заряда в реакции разложения Родамина Б под действием УФ излучения, что приводит к повышению активности серебросодержащих катализаторов по сравнению с исходным TiO_2 . В видимом свете для аналогичной реакции наличие серебра способствует образованию повышенного числа супероксид-анионов, проявляющих селективное действие относительно процесса N-деэтилирования субстрата.

4. На основании результатов, полученных при исследовании химического состава, фазового состава, оптических и фотокаталитических свойств композиций на основе силикатов висмута, синтезированных методами механохимической активации и гидротермальной обработки, установлено, что процесс формирования фаз и конечный фазовый состав композитов определяется, главным образом, соотношением исходных предшественников и температурой прокаливания. Фаза метасиликата висмута Bi_2SiO_5 , обладающая слоистой структурой, является метастабильной и диспропорционирует при высоких температурах с образованием каркасных фаз ортосиликата висмута и силленита.

5. Композиции на основе силикатов висмута, приготовленные методом ГТО, проявляют активность в фоторазложении Родамина Б в ультрафиолетовом и видимом свете. При этом сосуществование нескольких фаз в составе композиций способствует повышению относительного вклада реакции N-деэтилирования исходного субстрата. Фаза силленита $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, преобладающая в образцах, синтезированных с соответствующим этой фазе соотношением исходных предшественников, так и образующаяся в результате диспропорционирования метасиликата висмута Bi_2SiO_5 в других образцах в качестве примеси, проявляет способность к полной минерализации Родамина Б под воздействием ультрафиолетового излучения, а также проявляет активность в реакции разложения газообразного метанола.

Публикации

Статьи в журналах, включённых в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук:

1. V.V. Torbina. Ag-based catalysts in heterogeneous selective oxidation of alcohols: a review / Torbina V.V., **Vodyankin A.A.**, Ten S., Mamontov G.V., Salaev M.A., Sobolev V.I., Vodyankina O.V. // Catalysts. 2018. Vol. 8, № 10. P. 1-56. Doi: 10.3390/catal8100447.

2. **А.А. Водянкин.** Синтез и фотокаталитические свойства материалов на основе силикатов висмута / Водянкин А.А., Ушаков И.П., Белик Ю.А., Водянкина О.В. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58, № 5. С. 606-613.

в переводной версии журнала:

A.A. Vodyankin. Synthesis and photocatalytic properties of materials based on bismuth silicates / Vodyankin A.A., Ushakov I.P., Belik Yu.A., Vodyankina O.V. // Kinetics and Catalysis. 2017. Vol. 85, № 5. P. 593–600. Doi: 10.1134/S0023158417050238.

3. **А.А. Водянкин.** Исследование фотокаталитических свойств диоксида титана при разложении водного раствора метиленового синего ($C_{16}H_{18}N_3SCl$) / Сивков А.А., Герасимов Д.Ю., Евдокимов А.А., Воронова Г.А., Рыгин А.В., Водянкин А.А. // Российские нанотехнологии. 2017. Т. 11, №5-6. С. 83-86.

4. В.В. Торбина. Влияние предварительной обработки носителя на каталитические свойства и устойчивость нанесенных титан-силикатных катализаторов в реакции окисления 2,3,6-триметилфенола пероксидом водорода / Торбина В.В., **Водянкин А.А.**, Иванчикова И.Д., Холдеева О.А., Водянкина О.В. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56, № 3. С. 370-376.

в переводной версии журнала:

V.V. Torbina. Support Pretreatment Effect on the Catalytic Properties and Reusability of Silica-Supported Titania Catalysts in 2,3,6-Trimethylphenol Oxidation with Hydrogen Peroxide / Torbina V. V., **Vodyankin A.A.**, Ivanchikova I.D., Kholdeeva O.A., Vodyankina O.V. // Kinetics and Catalysis. 2015. Vol. 56, № 3. P. 369-374. Doi: 10.1134/S0023158415030209.

5. **A.A. Vodyankin.** The Effect of Support on the Surface Properties and Photocatalytic Activity of Supported TiO_2 Catalysts / Vodyankin A.A., Vodyankina O.V. // Key Engineering Materials. 2015. Vol. 670. P. 224-231. Doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.670.224.

Публикации в других научных изданиях

6. **A.A. Vodyankin.** Synthesis and Properties of Silver-Containing Photocatalytic Systems on the Base of Titania / **Vodyankin A.A.**, Nikitich M.P., Pasalskaya K.O., Vodyankina O.V. // Book of Abstracts XII European Congress on Catalysis "Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources" Kazan, Russia, 30 August – 4 September, 2015 / [Электронный ресурс] 2015. – P. 2001.

7. **A.A. Vodyankin.** Synthesis and properties of photocatalytically active bismuth silicates prepared via hydrothermal method / Vodyankin A.A., Ushakov I.P., Belik Yu.A., Vodyankina O.V. // Proceedings of IV International scientific school-conference for young scientists in memory of Professor L.N. Kurina "Catalysis: from science to industry" / Tomsk State University. – Tomsk: "Ivan Fedorov" publishing, 2016. P. 66.

8. Yu.A. Belik. Synthesis and Properties of Bismuth Silicates via Mechanochemical Synthesis / Belik Yu.A., **Vodyankin A.A.**, Kharlamova T.S. // Proceedings of XIV International Conference of students, graduate students and young scientists Tomsk, Russia, April 25-28, 2017 / Tomsk Polytechnical University, 2017. P. 130.

9. Yu.A. Belik. Bismuth silicates prepared via mechanochemical activation for photocatalytic applications / Belik Yu.A., **Vodyankin A.A.**, Kharlamova T.S., Vodyankina O.V. // Proceedings of V International scientific school-conference for young scientists "Catalysis: from science to industry" / Tomsk State University. – Tomsk: "Ivan Fedorov" publishing, 2018. P. 31.

10. **A.A. Vodyankin.** Influence of preparation method of Ag/TiO₂ composites on their photocatalytic properties / **Vodyankin A.A.**, Belik Yu.A., Vodyankina O.V. // Proceedings of V International scientific school-conference for young scientists "Catalysis: from science to industry" / Tomsk State University. – Tomsk: "Ivan Fedorov" publishing, 2018. P. 62.

В соответствии с п. 3.2 «Регламента размещения текстов выпускных квалификационных работ в электронной библиотеке Научной библиотеки ТГУ» выпускная квалификационная работа аспиранта: Научный доклад об основных результатах подготовленной научно – квалификационной работы (диссертации) «Модифицированные катализаторы на основе оксидов титана и висмута для фоторазложения органических соединений» Водянкина А.А. размещается в репозитории с изъятием некоторых разделов в соответствии с решением правообладателя.

Руководитель ООП



И.А. Курзина

Отчет о проверке на заимствования №1



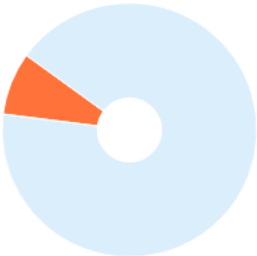
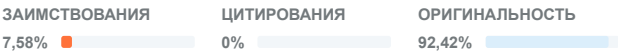
Автор: Алексевич Андрей orzie@mail.ru / ID: 2251843
Проверяющий: Алексевич Андрей (orzie@mail.ru / ID: 2251843)
Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат»- <http://users.antiplagiat.ru>

ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ

№ документа: 1
Начало загрузки: 17.05.2019 10:30:29
Длительность загрузки: 00:00:28
Имя исходного файла: Водянкин А.А. НД 17 мая antiplagiat
Размер текста: 1819 кБ
Символов в тексте: 26572
Слов в тексте: 3228
Число предложений: 151

ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ

Последний готовый отчет (ред.)
Начало проверки: 17.05.2019 10:30:57
Длительность проверки: 00:00:07
Комментарии: не указано
Модули поиска: Модуль поиска Интернет



Заимствования — доля всех найденных текстовых пересечений, за исключением тех, которые система отнесла к цитированиям, по отношению к общему объему документа.
Цитирования — доля текстовых пересечений, которые не являются авторскими, но система посчитала их использование корректным, по отношению к общему объему документа. Сюда относятся оформленные по ГОСТу цитаты; общепотребительные выражения; фрагменты текста, найденные в источниках из коллекций нормативно-правовой документации.
Текстовое пересечение — фрагмент текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника.
Источник — документ, проиндексированный в системе и содержащийся в модуле поиска, по которому проводится проверка.
Оригинальность — доля фрагментов текста проверяемого документа, не обнаруженных ни в одном источнике, по которым шла проверка, по отношению к общему объему документа.
Заимствования, цитирования и оригинальность являются отдельными показателями и в сумме дают 100%, что соответствует всему тексту проверяемого документа.
Обращаем Ваше внимание, что система находит текстовые пересечения проверяемого документа с проиндексированными в системе текстовыми источниками. При этом система является вспомогательным инструментом, определение корректности и правомерности заимствований или цитирований, а также авторства текстовых фрагментов проверяемого документа остается в компетенции проверяющего.

№	Доля в отчете	Доля в тексте	Источник	Ссылка	Актуален на	Модуль поиска	Блоков в отчете	Блоков в тексте
[01]	4,77%	6,57%	https://esu.citis.ru/dissertation/...	https://esu.citis.ru	20 Мар 2018	Модуль поиска Интернет	14	17
[02]	2,06%	6,44%	Получение и исследование ...	http://fizmathim.com	29 Авг 2016	Модуль поиска Интернет	3	17
[03]	0,38%	0,38%	Диссертация	http://catalysis.ru	26 Дек 2017	Модуль поиска Интернет	1	1

Еще источников: 1
Еще заимствований: 0,37%