

«Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

Факультет природничих наук

Кафедра хімії

БАКАЛАВРСЬКА РОБОТА

на здобуття освітнього рівня Бакалавр

на тему «Одержання нанокompозиту поліанілін/діоксид титану для видалення
барвників з водних розчинів»

Виконала: студентка IV курсу,

групи Х – 41

Спеціальності 102 – Хімія

Габор Данієлла Іванівна

Керівник: к.т.н., доцент Микитин І.М.

Рецензент: д.х.н., професор Миронюк І.Ф.

Івано-Франківськ – 2023 р.

Зміст

ВСТУП	4
Розділ 1. Характеристики властивостей та використання нанокompозиту поліанілін/діоксид титану.....	7
1.1. Застосування діоксид титану в сучасних матеріалах.....	7
1.2. Особливості харчових барвників	8
1.3. Мезопоруваті нанокompозити на основі діоксиду титану як перспективні матеріали для очищення вод	9
Розділ 2. Аналіз одержання нанокompозиту поліанілін/діоксид титану для видалення барвників з водних розчинів.....	16
2.1. Одержання нанокompозиту поліанілін/діоксид титану.....	16
2.2. Фотокаталічна активність нанокompозитів поліаніліну з діоксидом титану.....	17
2.3. Нанокompозит поліанілін/діоксид титану для видалення барвників з водних розчинів.....	20
2.4. Аналіз залежності остаточної концентрації барвника метиленового синього (МС) від вмісту TiO_2 -I.....	24
2.4. Визначення адсорбаційної активності (КЧ).....	26
ВИСНОВКИ	28
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	29

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ СКОРОЧЕНЬ

TiO₂ – діоксид титану.

ПАН –поліанілін.

E171 – харчовий діоксид титану, поширена харчова добавка, що містить наночастинки.

SEM – скануючи електронна мікроскопія.

УФ – ультрафіолетове випромінювання.

МС – метиленовий синій.

КЧ – конго червоний

Вступ

Актуальність дослідження. Оксид титану(IV), титан(IV) оксид — неорганічна бінарна сполука складу TiO_2 . Оксид титану (IV) (діоксид титану, двоокис титану, титанові білила, харчовий барвник E171) TiO_2 — амфотерний оксид чотиривалентного титану — найважливіший з усіх оксидів цього елементу. Завдяки нетоксичним властивостям, здатності розсіювати світло, стійкості до ультрафіолету та ультра-білого кольору, діоксид титану застосовується у тисячі різних виробів та продуктів, адже він підвищує білизну, яскравість та привабливість продукції. Діоксид титану використовується у виробництві настільки широко, що в наш час важко уявити життя без цієї речовини.

Поліанілін (ПАН) – полімер, який може існувати в різних формах-станах, як от лейкоемеральдин, емеральдин і пернігранілін, які відрізняються ступенем окиснення, завдяки якому ПАН має різні хімічні та фізичні властивості. З поліаніліну можна виробляти провідне волокно, антистатичні покриття, електромагнітні захисні екрани, гнучкі електроди, антикорозійні покриття, шари інжектування дірок, прозорі провідники, які могли б замінити ІТО, сенсори хімічних випарів та розчинів, електрохромні покриття (вікна зі змінним кольором, дзеркала тощо).

Одним із найбільш перспективних напрямків, який потребує інтенсивних досліджень, є поєднання органічних та неорганічних речовин для отримання композитних матеріалів. Дослідження синтезу і взаємодії між складовими композиту ПАН/ TiO_2 та умов їх використання є актуальним.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, наказами, рішеннями. Тема дипломної роботи затверджена на засіданні кафедри хімії (протокол № 2 від 13 жовтня 2022 року) та на засіданні Вченої ради факультету природничих наук (протокол № 2 від 19 листопада 2022 року).

Метою дипломної роботи є дослідження активності видалення барвників з водних розчинів нанокompозиту поліанілін/диоксид титану.

Відповідно до поставленої мети були визначені такі **завдання**:

- одержати нанокompозит поліанілін/диоксид титану;
- дослідити властивості поліанілін/диоксид титану;
- дослідити нанокompозит поліанілін/диоксид титану у видаленні барвників з водних розчинів;

Об'єктом дослідження є композит поліанілін/диоксид титану.

Предметом дослідження є видалення барвників з водних розчинів за допомогою нанокompозиту поліанілін/диоксид титану.

Методи дослідження. Для досягнення мети використано сукупність загальнотеоретичних методів дослідження, зокрема: історико-логічний – для вивчення одержання нанокompозиту поліанілін/диоксид титану для видалення барвників з водних розчинів; системний – для висвітлення основних питань досліджуваної проблематики; метод порівняльного аналізу – для систематизації та класифікації факторів дослідження одержання нанокompозиту поліанілін/диоксид титану для видалення барвників з водних розчинів. У роботі також використано методи порівняльного аналізу та контент-аналізу наукової літератури.

Теоретичне значення роботи. Матеріали роботи можуть бути використані на поглиблення теоретичних знань щодо одержання нанокompозиту поліанілін/диоксид титану для видалення барвників з водних розчинів.

Практична значимість отриманих результатів полягає у дослідженні та аналізі одержання нанокompозиту поліанілін/диоксид титану для видалення барвників з водних розчинів. Матеріали дослідження можуть бути використані при подальшому вивченні одержання нанокompозиту поліанілін/диоксид титану для видалення барвників з водних розчинів; при написанні тематичних і узагальнюючих підручників, посібників, монографій. Опрацьовані джерела, насамперед раніше неопубліковані матеріали, можуть

бути залучені під час укладання збірників матеріалів щодо одержання нанокompозиту поліанілін/диоксид титану для видалення барвників з водних розчинів.

Структура роботи: робота складається зі вступу, двох розділів, висновків, списку використаних джерел.

Розділ 1. Характеристики властивостей та використання діоксиду титану та композитів на його основі

1.1. Застосування діоксид титану в сучасних матеріалах

Діоксид титану нерозчинний у воді та розбавлених неорганічних кислотах (крім фтористоводневої) і розбавлених лужних розчинах.

Диоксид титану TiO_2 з точки зору практичного застосування він має багато цікавих властивостей, серед яких можна виділити: оптичні властивості, унікальну гідрофільність і фотокаталітичну активність. Саме ці властивості визначають можливість використання діоксиду титану для створення самоочисних покриттів. застосування сумішей, основними інгредієнтами яких є TiO_2 , на скляну поверхню, щоб вона самоочищувалася. Під час виробництва цього скла на ще гарячу зовнішню поверхню наноситься суміш діоксиду титану (товщиною 40-50 нанометрів) для кращого зчеплення. Завдяки наявності плівок, що містять TiO_2 , скло має подвійний механізм самоочищення: фотокаталітичний і гідрофільний. Поки це доведено TiO_2 завдяки фотокаталітичній активності будь-яка органічна сполука окислюється до вуглекислого газу та води [17, с. 34].

Відомо, що тільки тетрахлорметан не окислює поверхню діоксиду титану. Витримка на поверхні плівки протягом однієї години під впливом сонячних променів або люмінесцентних ламп TiO_2 , Нанесений на скло, він руйнує шар (товщиною 60 о А) органічних сполук, таких як жирні кислоти [2, с. 12].

Крім того, діоксид титану визначає наявність або відсутність гідрофільності поверхні, на яку він наноситься. Завдяки гідрофільній природі вологи - туман, роса, дощ потрапляє на поверхню скла, розподіляючись рівномірним шаром води, стікає, не утворюючи крапель і не змиваючи частинок бруду. Гідрофільний TiO_2 зумовлює також стійкість скла до запотівання. На початку 2002 року здатне до самоочищення скло з покриттям, яке містить TiO_2 було налагоджено компанією Pilkington. Тому

унікальні властивості діоксиду титану знайшли практичне застосування при створенні сучасних матеріалів.

1.2. Особливості харчових барвників

Барвники поділяють на природні, неорганічні (мінеральні) і синтетичні. Крім того, виділяють такі ж барвники, як і натуральні барвники. З середини 20 ст. У більшості країн прийняті закони, що регулюють умови використання харчових барвників, і затверджені списки барвників, які дозволені до використання. Через відсутність єдиних вимог до оцінки нешкідливості харчових барвників дозволені в одних країнах барвники заборонені в інших. Харчові барвники повинні відповідати таким вимогам [20, с.32]:

- 1) Нешкідливий за всіх застосувань і допустимих доз;
- 2) Нешкідливий за будь-яких умов використання;
- 3) Термостійкість, кислотостійкість і світлостійкість;
- 4) Відсутність взаємодії з компонентами продукту;
- 5) Легко фарбувати виріб;
- 6) Висока передача кольору;
- 7) Економічні вигоди.

Розробити гармонізовані стандарти для харчових і сільськогосподарських організацій щодо нешкідливості харчових барвників та інших добавок ООН і ВООЗ створено Об'єднаний комітет експертів із харчових добавок (JECFA), а в ЄС — Науковий комітет із продуктів харчування (SCF). Ці організації дозволяють або забороняють використання тієї чи іншої добавки і визначають кількість кожної дозволеної ADI — acceptable daily intake (допустиме добове споживання) Кількісні характеристики (вміст основної речовини, вміст важких металів, вміст домішок, токсикологічні властивості тощо). Країни приймають законодавчі рішення щодо використання продуктів харчування на своїй території, спираючись на рекомендації міжнародних

організацій E121 — цитрусовий червоний 2, E123 — червоний амарант, E128 — червоний 2G, E154 — коричневий FK та ін.

1.3. Мезопоруваті наноккомпозити на основі діоксиду титану як перспективні матеріали для очищення води

В чистих напівпровідниках спостерігається висока рекомбінація фотогенерованих електронів і дірок [3, с.74], що значно знижує їх фотокаталітичну активність. Сильно опромінені або сильно поглинені фотони, часи рекомбінації зосереджені на фотокаталізаторі, який може бути представлений різними домішками [7, с.54].

Одним із шляхів підвищення фотокаталітичної активності діоксиду титану є отримання подвійної системи: діоксид титану є напівпровідником. У цьому фотокаталізаторі розподіл заряду більш ефективний, а термін служби довший завдяки міжфазному переносу зарядів. Перспективними матеріалами, які можуть бути використані для отримання подвійних систем, є оксиди цинку, ванадію та олова, які використовуються в каталітичних системах [6, с.10]. Тому метою даної роботи було отримання та дослідження властивостей, фотокаталітичної та адсорбційної активності чистого TiO_2 та комбінованих зразків ZnO/TiO_2 , $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ та $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$.

Для отримання наноккомпозитних зразків використовували полімер тетрабутоксититан (IV) (Aldrich), Лимонна кислота, гліцерин і додавання хлориду олова, оксиду цинку та оксиду ванадію по 10% від вмісту титану, отриманий зразок маркується ZnO/TiO_2 , $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ та $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$.

Записують спектр поглинання отриманого матеріалу за допомогою спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda Bio 35 у діапазоні хвиль 200–1000 нм. Значення ширини забороненої зони E_g оцінювалося із залежностей $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ При екстраполяції лінійчатої ділянки спектру до перетину з віссю абсцис, тобто при $(\alpha h\nu) = 0$. СЕМ-Отримайте зображення зразка за

допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) (SEM JSM + 6490 LV, JEOL, Японія).

Досліджено фотокаталітичну активність катіонного барвника Сафранін Т (СФ) на прикладі модельної реакції деструкції у водному розчині за вмісту фотокаталізатора 2 г/л. Вибір константи швидкості як міри фотокаталітичної активності зразка (k_d) реакції. Опромінення проводили при кімнатній температурі ртутною лампою БУВ-30 з максимальною довжиною хвилі випромінювання 254 нм у циліндричному кварцовому реакторі з мішалкою. Спостереження за зміною концентрації барвника методом спектрофотометрії (Lambda 35, Perkin-Elmer Instruments). Перед опроміненням на досліджуваних зразках проводили адсорбцію барвника до встановлення адсорбційної рівноваги. Визначити процентний вміст (α , %) адсорбованого барвника.

Дослідження отриманих зразків за допомогою рентгенофазового аналізу виявило утворення висококристалічного матеріалу. На дифрактограмах чистого TiO_2 і композитів в $2\theta = 25,4; 37,8; 48,0$, які відносять до фази ана-тазу, та при $2\theta = 27,4; 41,2; 54,2, 56,7$, характерні для фази рутилу (рис. 1.2).

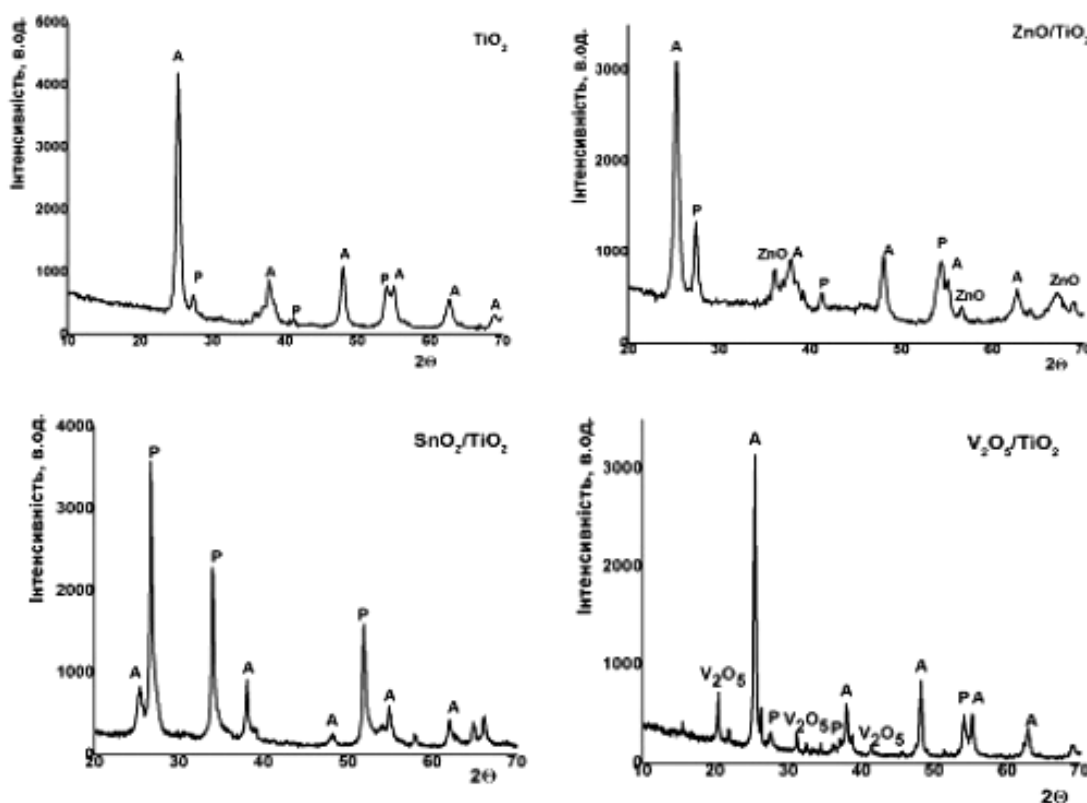


Рис. 1.2. Дифрактограми отриманих зразків

Піків, характерних для фази брукіту, не виявлено. Для композита ZnO/TiO_2 виявлено піки при $2\theta = 36,2, 56,6$, характерні для фази цинкіту, для $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ виявлено піки, характерні для V_2O_5 ($2\theta = 15,44, 20,4, 21,8, 26,24, 31,08, 32,48, 33,44, 34,36, 36,2, 41,4, 45,56, 47,44, 48,92, 51,32$ та $62,2$), для $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ спостерігається зсув піків рутилу TiO_2 у бік менших кутів 2θ , тобто в бік рутилу SnO_2 .

Аналіз СЕМ-зображення зразків свідчить, що вони складаються з круглих агломератів розміром приблизно 2 мкм.

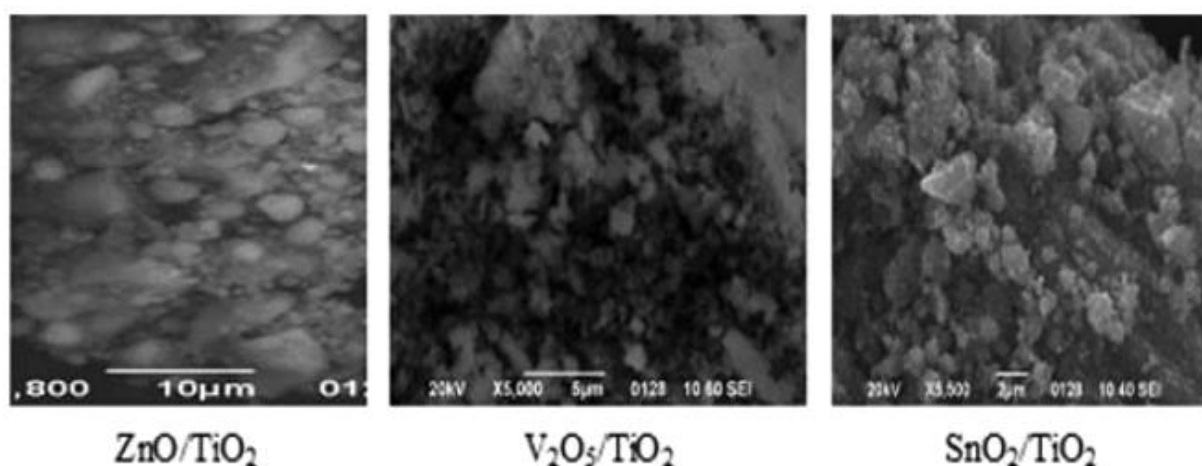


Рис. 1.3. СЕМ-знімки зразків

1.4. Фотокаталітична активність композитних зразків

Розмір кристалітів в агломератах зразків оксиду титану, розрахований за рівнянням Дебая-Шеррера, становив 9,5 нм, у зразків, що містять цинк, він збільшувався до 21,1 нм, зразків, що містять олово, - 21,4 нм, зразків, що містять ванадій, - 24,3 нм, що узгоджується з літературними даними [12, с.27], оскільки наявність добавки прискорює кристалізацію оксиду титану та призводить до збільшення розміру кристалітів. Текстульні характеристики зразків наведені в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2.

Текстурні характеристики та ширина забороненої зони зразків

Зразок	Питома поверхня, S , м ² /г <i>пит</i>	Середній об'єм пор, V , см ³ /г <i>сер^y</i>	Середній радіус, $Y_{сер}^{nm}$	Ширина забороненої зони зразків, E_g , eV
TiO ₂	43,9	0,14	5,8	3,48
ZnO/TiO ₂	80,0	0,14	0,14	3,35
ZnO	5,2	0,07	3,47	3,36 (літературні дані)
SnO ₂ /TiO ₂	47,6	0,17	7,3	3,33
SnO ₂	-	-	-	3,54 (літературні дані)
V ₂ O ₅ /TiO ₂	12,3	0,09	13,9	2,34
V ₂ O ₅	3,7	0,062	3,37	2,5 (літературні дані)

Дослідження ізотерм адсорбції-десорбції азоту, отриманих при 20 °С для синтезованих зразків, виявили наявність петель гістерезису (рис. 1.2), що свідчить про мезопористу структуру порошків [13, с. 55].

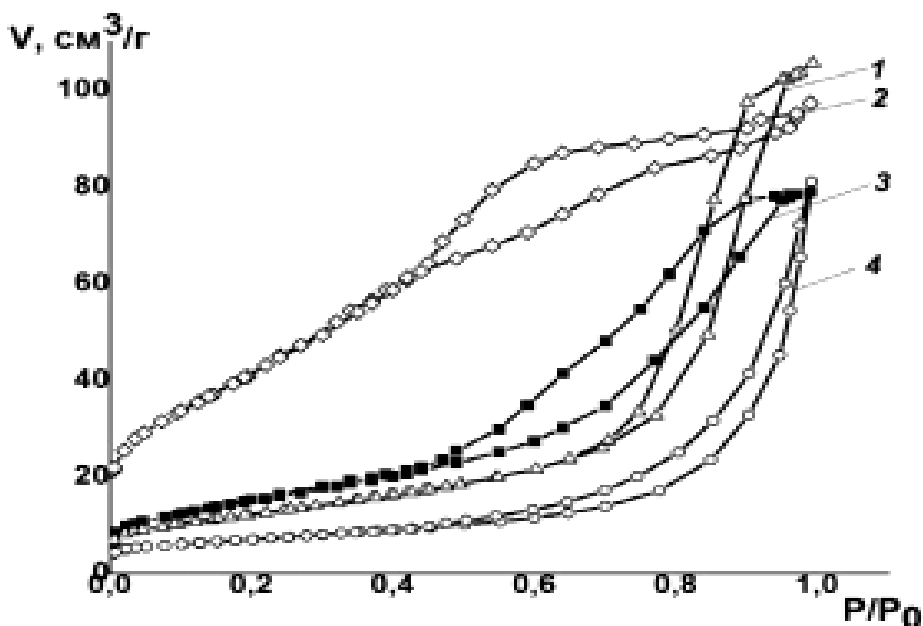


Рис. 1.4. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту, отримані при 20 °С для досліджуваного зразка: 1 – $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$; 2 – ZnO/TiO_2 ; 3 – TiO_2 ; 4 – $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$

Питома поверхня діоксиду титану збільшується в системах ZnO/TiO_2 і $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ та зменшується у випадку $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$. Середній об'єм пор збільшується в системах, що містять олово, а середній радіус пор збільшується в присутності ванадію та олова. Ширина забороненої зони композиту зменшена порівняно з чистим оксидом титану (табл. 1.1.). Величини E_g композитів ZnO/TiO_2 та $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ близькі до величин E_g , характерних для оксидів цинку й ванадію.

Для композита ZnO/TiO_2 виявлено гіпсохромний зсув смуги поглинання.

Адсорбційна рівновага системи композит-СФ встановлювалася протягом 2 годин. При опромінюванні водного розчину барвника протягом однієї години без присутності фотокаталізатора смуга поглинання розчину не змінилася. Додавання порошку призводить до зникнення смуг поглинання барвника (рис. 1.5.).

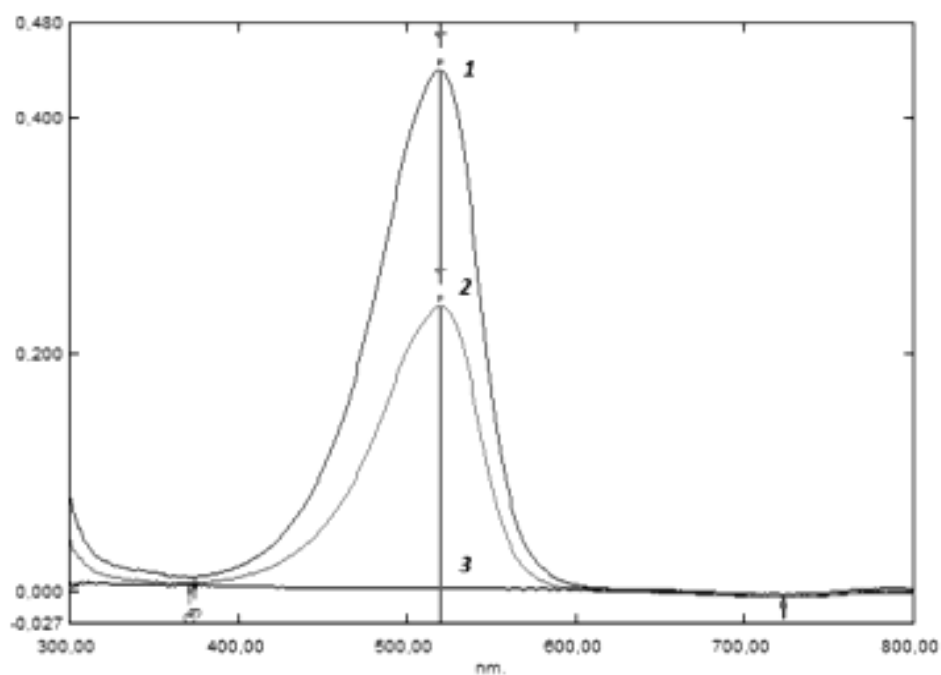


Рис. 1.5. Зміна спектрів поглинання водного розчину СФ у присутності $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$: 1 – Вихідний розчин після встановлення адсорбційної рівноваги; 2 – 30 хвилин опромінення; 3 – 60 хвилин опромінення.

Фотокаталітична реакція добре описується кінетичним рівнянням першого порядку. Ванадій і ZnO не виявляють високої фотокаталітичної активності в досліджуваних реакціях (табл. 1.3).

Таблица 1.3.

Фотокаталітична активність зразків при УФ-опроміненні в реакції деструкції СФ

Зразок	Адсорбція, $a, \%$	Константа швидкості деструкції, $K_d \times 10^{-4}, \text{с}^{-1}$
-	-	0,3
TiO_2	76,5	2,9
ZnO	3	0,4
ZnO/TiO_2	38,5	4,7
$\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$	35,02	5,8
V_2O_5	0,5	0,08
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	18,3	0,7

Доведено, що фотокаталітична активність композитних зразків вища порівняно з TiO_2 , що може бути пов'язано зі зменшенням ширини зони відчуження [8, с.42], з появою гетерогенних переходів між фазами, що призводять до поділу зарядів і, зменшуючи швидкість рекомбінації електронів і дірок, щоб продовжити їх життя. Зразки найактивніші $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ та ZnO/TiO_2 . Залежності величин константи швидкості деструкції СФ від кількості сорбованого барвника не виявлено.

Так, методом цитратного синтезу отримано мезопористі наноккомпозити на основі оксидів титану, цинку, ванадію та олова. Дослідження з використанням рентгенофазового аналізу продемонстрували наявність фотокаталітично активних фаз анатазу та рутилу у всіх зразках. Порівняно з чистим TiO_2 , розмір кристалітів наноккомпозиту збільшується, а ширина забороненої зони зменшується. Композитні зразки демонструють підвищену фотокаталітичну активність у водних розчинах для реакцій руйнування сафраніну Т УФ-опроміненні.

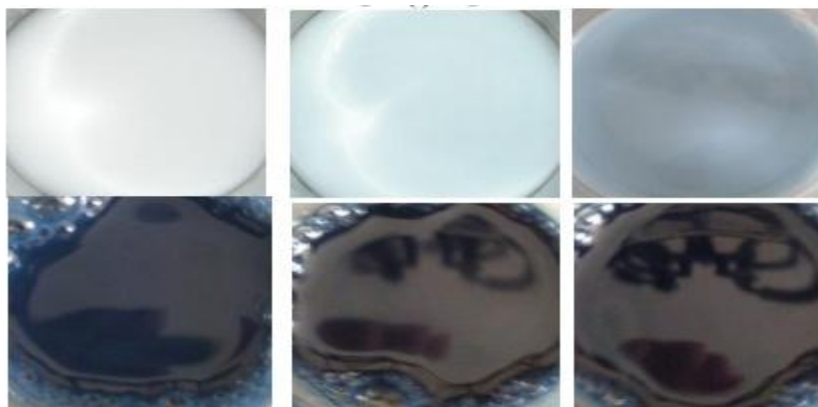
Таким чином, отримані наноккомпозити є перспективними фотокаталізаторами для екологічного фотокаталізу для очищення різноманітних органічних забруднювачів промислових стічних вод, особливо барвників, стійких у навколишньому середовищі.

Розділ 2. Аналіз одержання нанокompозиту поліанілін/диоксид титану для видалення барвників з водних розчинів

2.1. Одержання нанокompозиту поліанілін/диоксид титану

Вибір об'єктів дослідження базувався на комбінації поліаніліну – першого провідного матеріалу для промислового застосування в джерелах струму та біосенсорах; TiO_2 з його унікальною біологічною та хімічною стабільністю. У той же час два склади протилежні, TiO_2 є неорганічним оксидом з кристалічною структурою і напівпровідниковою n-типом провідності, тоді як PAn є органічною основою з типовою пластичністю при сплаві.

Проведено синтез поліаніліну та нанотитан(IV) оксиду поліаніліну. Під час вливання розчину аніліну та $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ відбувається хімічна реакція окислення, причому колір реакційної суміші змінюється від безбарвного до темно-зеленого, як показано на малюнку 1.1.



Мал. 1.1. Зміна кольору реакційної суміші під час синтезу композитів PAn/ TiO_2

У разі окислення аніліну в присутності TiO_2 вихідним розчином була практично стабільна молочно-біла суспензія. За допомогою сучасних методів діагностики, а саме інфрачервоної спектроскопії, енергодисперсійної спектроскопії, рентгенофазового аналізу, електронної мікроскопії, досліджено деякі властивості композитів PAn/ TiO_2 , результати обробки яких наведено в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1

Результати визначення елементного складу досліджуваних зразків

Елемент	Зразки							
	TiO ₂		ПАН/TiO ₂ (1)		ПАН/TiO ₂ (2)		ПАН/TiO ₂ (3)	
	Масова частка, %	Атомна частка, %	Масова частка, %	Атомна частка, %	Масова частка, %	Атомна частка, %	Масова частка, %	Атомна частка, %
C	1.55	3.19	34.31	49.36	18.93	32.74	15.01	26.11
O	44.13	68.46	36.96	39.91	36.62	47.57	42.00	54.85
S	0.81	0.62	1.33	0.72	1.19	0.77	1.08	0.70
Cl	-	-	1.03	0.50	1.03	0.60	0.32	0.19
Ti	53.52	27.73	26.37	9.51	42.23	18.32	41.60	18.15
Загалом	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

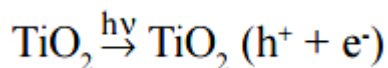
Вивчаючи результати рентгенівського та хімічно-елементного аналізів зразків композиту ПАН/TiO₂ (табл. 1.1), можна зробити висновок, що отриманий композит фактично містить близько 50% нанорозмірного TiO₂, введеного при синтезі, і допант Exist у формі Cl – іони. З таблиці 1 видно, що вміст елемента Cl підтверджує легований стан PAn. на закінчення. Шляхом хімічного окиснення аніліну в присутності нанорозмірного оксиду титану(IV) синтезовано низку зразків поліаніліновмісних композитів з різним масовим вмістом TiO₂. За допомогою сучасних методів дослідження вивчено фізико-хімічні, тобто рентгенофазові, термічні, структурні, морфологічні, елементні та електричні властивості отриманих композитів. Встановлено, що збільшення вмісту оксиду Ti(IV) підвищує кристалічність PAn, нанесеного на поверхню наночастинок TiO₂. Наявність TiO₂ у композитах PAn/TiO₂ призводить до каталітичного розкладання поліаніліну за високої температури.

2.2. Фотокаталічна активність нанокompозитів поліаніліну з діоксидом титану

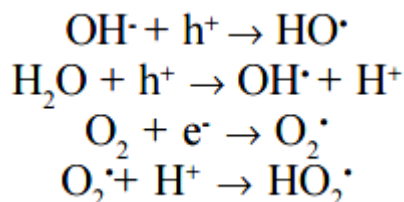
У процесі дослідження фотокаталітичної активності нанокompозитних порошків молекули MC взаємодіють з поверхнею частинок ПАН, утворюючи

TiO₂ адсорбційні шари різної протяжності та щільності залежно від умов полімеризації та складу реакційної системи. Тому в процесі УФ-опромінення суспензії композиту можливий також безпосередній контакт розчину МС з TiO₂, зі збільшенням вмісту self у нанокompозиті природним чином посилюється його каталітичний ефект. Тому слід враховувати можливість впливу шкірного компонента на об'єкт дослідження.

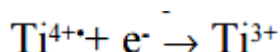
Слід зазначити, що експерименти проводили в окислювальній середовищі у водному розчині, за наявності кисню повітря та утворення озону під час УФ-опромінення системи. Далі УФ-випромінювання в діапазоні довжин хвиль 200-400 нм впливає на опромінюваний об'єкт енергією. 500-300 кДж моль⁻¹ [9, 10]. При цьому слід зазначити, що енергія зв'язків С-С, С-К, С=С відповідно становить 245, 203 та 420 кДжмоль⁻¹. Незважаючи на такий великий енергетичний ефект, суттєвих зовнішніх змін розчинів МК за відсутності ПАН або нанокompозитів за досліджуваних умов УФ-опромінення не спостерігалось. TiO₂-ПАН, Це може свідчити про певне розсіювання променистої енергії. При цьому молекула барвника переходить у збуджений синглетний або триплетний стан. Збуджені електрони у валентній зоні напівпровідникових кристалів n-типу під впливом певної кількості ультрафіолетового випромінювання TiO₂ переходять у зону провідності, при цьому у валентній зоні з'являється електронна вакансія (дірка) відповідно до схеми [9, с.38]:



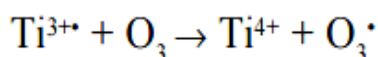
Електронно-діркова система, що переходить на поверхню частинок TiO₂, може реагувати з гідроксильними групами води, адсорбованими на поверхні частинок, і кислородом повітря з утворенням кисневмісних вільних радикалів, таких як гідроксильні групи, які мають сильний окислювальний і руйнівний вплив на органічні та неорганічні речовини [13, с. 43]:



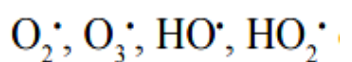
До активних центрів TiO_2 належать іони Ti^{3+} .



При взаємодії Ti^{3+} з озоном, що утворюється при УФ-опроміненні, відбувається окислення його до Ti^{4+} :



Процес генерування радикалів окислювачів



Якщо на поверхні частинок оксиду титану адсорбуються речовини, що захоплюють електроні, різко зростає концентрація дірок із сильним окислювальним ефектом.

Такі пастки можуть виникнути в адсорбційній кулі ПАН через особливість частини кристалічної структури та наявність позитивно заряджених груп.

Природа зміни кольору розчинів МС у присутності порошку ПАН під час УФ-опромінення свідечуватиме про те, що подібний процес відбуватиметься і в цьому випадку. Поліанілін може виявляти напівпровідникові властивості р-типу [6]. Таким чином, межа розділу в цих нанокompозитах є парою напівпровідників n-p TiO_2 — поліанілін (ПАН у допированій формі). У цьому випадку при УФ-опроміненні здійснюються n-p-переходи електронів з валентної зони TiO_2 в зону провідності ПАН.

Можливість утворення пасток у певних місцях на міжфазній поверхні фотокаталізатора сприяє генерації носіїв та посиленню каталітичної активності нанокompозитів TiO_2 /ПАН, як це спостерігається при вмісті в системі ПАН+98% TiO_2 -І. Одночасно ПАН виконує функцію сенсibilізатора.

Тому нанокompозити ПАН синтезують методом окисної полімеризації in

situ, мають фотокаталітичну активність, що посилюється з підвищенням дисперсності та концентрації ультрадисперсних порошків TiO_2 анатазної модифікації.

2.3. Нанокompозит поліанілін/диоксид титану для видалення барвників з водних розчинів

Розробка нових та ефективних нанокристалічних та нанопористих фотокаталізаторів передбачає інтенсивні дослідження в галузі синтезу, структури та вивчення характеристик таких матеріалів. У зв'язку з цим особливий інтерес становити композиційні матеріали на основі напівпровідникових оксидів та полімерів TiO_2 та поліаніліну (ПАН) [25, с. 35].

Спільне використання напівпровідників n-типу TiO_2 та ПАН обумовлено їхньою специфічною електронною структурою. TiO_2 характеризується наявністю кисневих вакансій, а хімічні та структурні дефекти різко збільшуються, коли його частинки переходять до наноструктурованих розмірів. через інтерактивний процес УФ-опромінення Якщо композитні каталізатори виникають на електронному рівні, електронні структури компонентів та характер їх взаємодії на межі напівпровідників можуть відігравати вирішальну роль у фотокаталітичному процесі. Поліанілін – це полімер із системою спільних зв'язків, який за хімічним складом та структурними особливостями може мати комплекс із різними оптичними, електричними, каталітичними та іншими властивостями [6, с. 12].

Наведено результати дослідження фотокаталітичної активності поліанілінових нанокompозитів TiO_2 . Залежно від їх складу та дисперсності оксидної фази визначено зміну кольору та деструкцію барвників метиленового синього (МС) у нанокompозитних суспензіях під час УФ-опромінення.

За рахунок використання початкового порошку TiO_2 анатазної модифікації фірми "АмісІ" з розміром частинок 5 нм та питомою поверхнею $140 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ (TiO_2 -1); TiO_2 , отриманий в ІПМ НАН України методом неізотермічного синтезу з гідроксиду титану, з розміром частинок 20-25 нм та питомою поверхнею $108 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ (TiO_2 -II) та TiO_2 марки AV-01-SF фірми "РгесІе2а" з розміром частинок -120 нм та питомою поверхнею $15,5 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ (TiO_2 -III).

ПАН синтезували способом окисної полімеризації [6]. Синтез систем ПАН/ TiO_2 здійснювали шляхом окислювальної полімеризації мономеру гідрохлориду аніліну *in situ* у присутності TiO_2 різної дисперсності в кількості 5-98 мас.% [7, с. 45].

Для визначення фотокаталітичної активності порошків нанокompозитів ПАН в суспензіях використовували барвник метиленовий синій марки "ч.д.а." ТУ 6-09-29-76 у вигляді водних розчинів із концентрацією 40 мг л^{-1} при рН 9,2. При визначенні оптичної щільності та залишкової концентрації барвника в суспензіях залежно від хімічного складу композиту та тривалості контакту (5-60 хв) компонентів без УФ-опромінення і при такому опроміненні зразки попередньо центрифугували протягом 15 хв при 8000 об/хв. Оптичну щільність розчинів барвника вимірювали за допомогою фотоелектричного колориметра КФК-2МП при довжині хвилі 590 нм і товщині кулі розчину 0,5 см. максимального поглинання. УФ-опромінення нанокompозитних суспензій, що містять барвники, з використанням цієї марки ртутних ламп високого тиску СВД-120А при інтенсивності $18,9 \text{ Вт м}^{-2}$ у діапазоні довжин хвиль 200-400 нм.

Визначення вмісту вуглецю в поліанілінових композитних суспензіях після УФ-опромінення на аналізаторі TOC-VCSN фірми Shimadzu (Японія).

рН водних розчинів МС вимірювали іоно-метром універсальним І-130.

Електронно-мікроскопічні дослідження порошків ПАН та їх композитів за допомогою скануючої електронної мікроскопії високої роздільної здатності "Ultra Plus Karl Zeiss" (Німеччина).

Дані електронно-мікроскопічних досліджень показали, що частинки ПАН були нанорозмірними, неправильної форми та пористими з розміром пор 10–15 нм (рис. 2.1а).

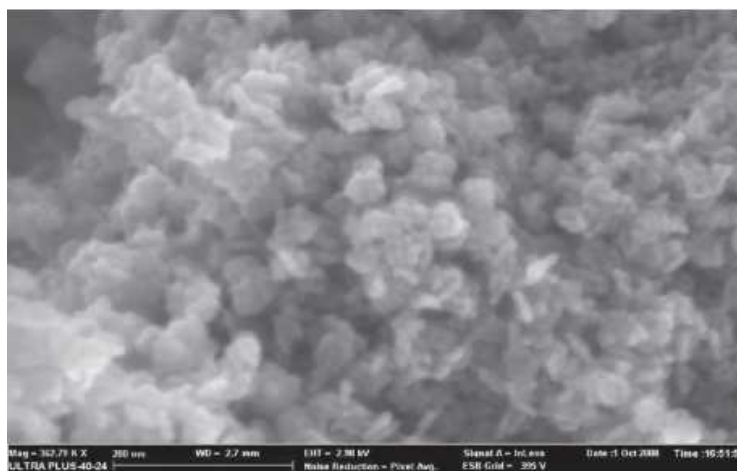
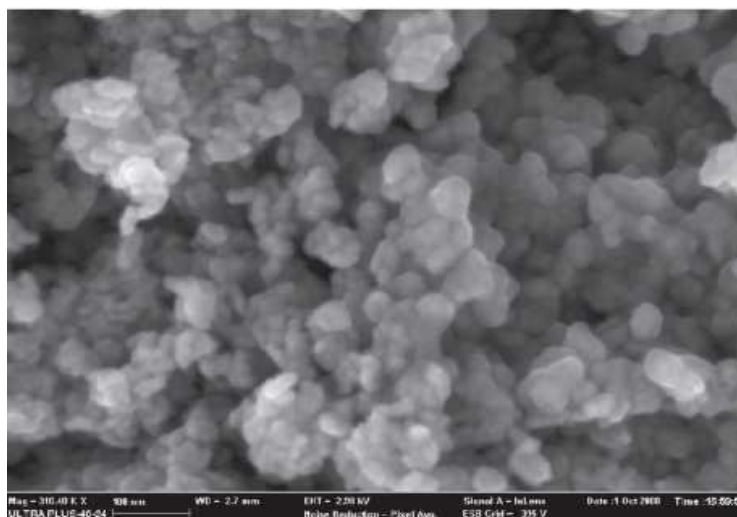
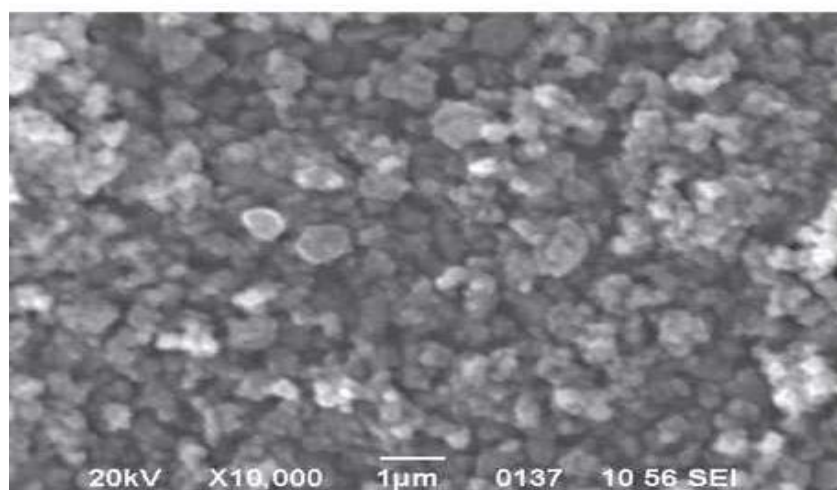
*a**б*

Рис. 2.1. Морфологічні характеристики поліанілінових композитів різного хімічного складу за даними скануючого електронного мікроскопа:

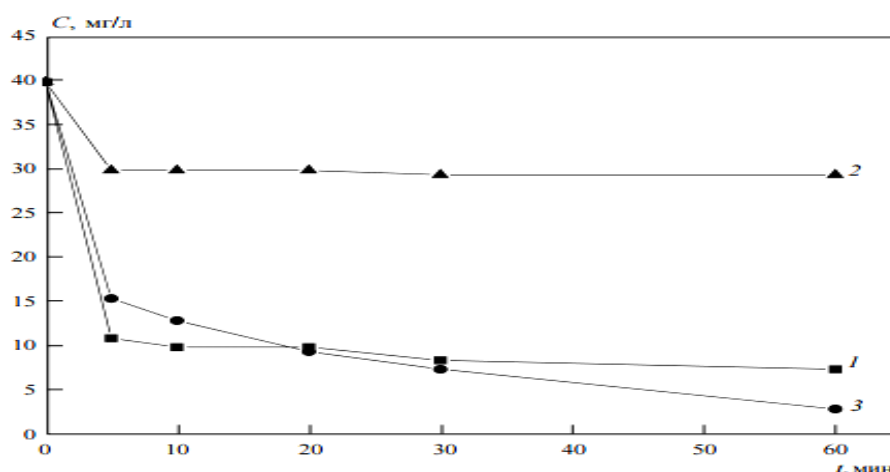
а - ПАН;

б - ПАН +95% TiO_2 -І;

в - ПАН +95% TiO_2 -ІІІ що при УФ-опроміненні даного зразка протягом 1 год

З рис. 2.1б видно, що частинки композиту ПАН+95% TiO_2 -І мають сферичну форму та розмір 60-80 нм. Композит ПАН+95% TiO_2 -ІІІ становлять великі (400-500 нм) частинки подовженої форми (рис. 2.1в).

УФ-опромінення суспензій порошкоподібного композиту ПАН у присутності МС супроводжувалося спочатку різким (протягом перших 5-10 хв), а потім незначним зниженням кінцевої концентрації барвника (рис. 2.2).



Мал. 2.2. Кінетика процесу знебарвлення розчинів метиленового синього у порошкоподібних суспензіях під час УФ-опромінення: 1 — ПАН; 2 - ПАН +95% TiO_2 -III; 3 - ПАН+95% TiO_2 -II

Виняток становить зразок ПАН+95% TiO_2 -III Завдяки великому розміру частинок фотокаталізатора ефективна поверхня менша. Слід зазначити, що кінцева концентрація МС не змінюється.

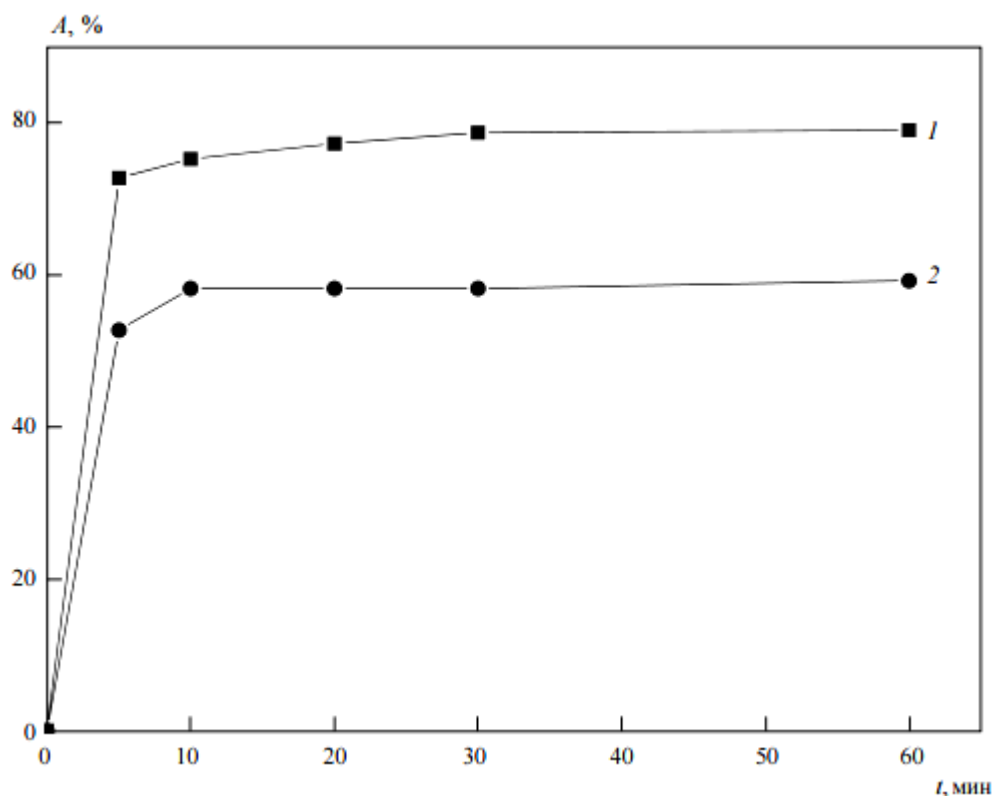
Основною поведінкою процесу фотокаталітичного знебарвлення та деструкції барвника є адсорбція його молекул на поверхні композитних

частинок Пан.

На малюнку 2.3 наведемо кінетику процесу адсорбції метиленового синього на порошках:

1-Пан;

2 - ПАН+95% TiO_2 -П



Мал. 2.3. Кінетика процесу адсорбції метиленового синього на порошках: 1-Пан; 2 - ПАН+95% TiO_2 -П

На малюнку 2.3 нижче, відповідно до відносної зміни концентрації МС з годиною (ступінь адсорбції барвника А, %), частинки витримували в розчині барвника у темряві протягом 1 години, подібно до опромінення їх суспензії. Тим часом адсорбція МС на поверхні порошку майже не змінилася через 10 хв.

2.4. Аналіз залежності остаточної концентрації барвника метиленового синього (МС) від вмісту TiO_2 -І

Для визначення характеру взаємодії МС з поверхнею фотокаталізатора під час опромінення суспензії проводили експерименти з повторним контактом частинок ПАН з розчинами МС під час первинного центрифугування зразків. Ці таблиці такі. 2.1 При повторному ультрафіолетовому опроміненні суспензії ПАН ступінь знебарвлення та руйнування барвників зменшувався.

Таблиця 2.1.

Ступінь деструкції МС в суспензіях ПАН після УФ-опромінення

№ Суспензії	Тривалість УФ-опромінення, хв	Ступінь деструкції МС, %
1	10	77,8
2	60	81,3
3*	60 + 60	58,5

*Суспензію № 3 Суспензію № 2 опромінювали ультрафіолетовими лучами протягом 60 хвилин, центрифугували, осад диспергували в рівному об'ємі розчину свіжого барвника і після 60 хвилин ультрафіолетового опромінення отримували.

Це могло б продемонструвати десорбцію частинно адсорбованих молекул барвників або продуктів їх деструкції під час опромінення суспензії під час експерименту, а також динамічний характер процесу адсорбції МС у суспензії. поверхні полімерних частинок Зменшення пошкодження РС може бути пов'язане з хемосорбцією продуктів пошкодження та зниженням концентрації поверхнево-активних центрів.

Аналіз залежності кінцевої концентрації МС від вмісту TiO_2 -1 у суспензіях при УФ-опроміненні протягом 1 год показує, що зі збільшенням вмісту TiO_2 у композитах ступінь деструкції барвника збільшується особливо інтенсивно при вмісті 98 мас.% TiO_2 -1 у композиті (табл. 2.2).

Таблиця 2.2.

Кінцева концентрація та загальний вміст вуглецю в розчині MS після УФ-опромінення суспензії ПАН/ TiO_2 протягом 60 хв

Система	Кінцева концентрація МС, мг/л	Загальний вуглець, мг л ⁻¹
ПАН+25% TiO_2 -I	5,0	5,0
ПАН+50% TiO_2 -1	4,5	6,2
ПАН+95% TiO_2 -I	4,0	8,5
ПАН+98% TiO_2 -I	2,8	9,9
ПАН+95% TiO_2 -III	28,8	-

З отриманих даних видно, що загальний вміст вуглецю в суспензії після опромінення збільшується. Це може свідчити про те, що хімічна деструкція МС відбувається з утворенням низькомолекулярних сполук різного ступеня окиснення, у тому числі летких. Пошкоджуюча дія барвника у системі явно послаблюється ПАН+95% TiO_2 -III з розмірами частинок TiO_2 100-120 нм.

2.5. Визначення адсорбційної активності (КЧ)

Зразок №372 (TiO_2 + ПАНі)

Здійснюємо приготування вихідного розчину: у колбу на 500 мл розчиняємо наважку КЧ масою 0,05 г. Концентрація вихідного розчину 0,1 г/л, тобто 100 мг/мл.

З колби переносимо 100 мл-ву колбу 4 мг/мл розчину барвника.

Визначаємо оптичну густину приготовленого розчину КЧ, визначаємо за допомогою спектрофотометра (функція А- визначення оптичної густини)

Довжина хвилі (λ) – 500 нм. Результати записуємо в таблицю

Таблиця 2.1.

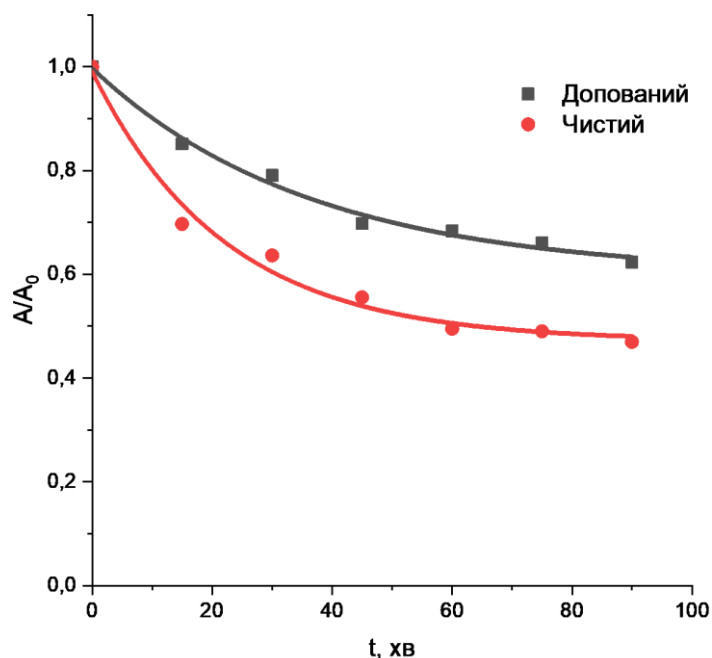
Концентрація	Abs ($\lambda = 500$ нм)
4 мг/мл	0,215

Наважку зразка (0,05 г) поміщаємо у конічну колбу, даємо аліквоту розчину полютанта (50 см^3), закриваємо силіконовою пробкою, струшуємо кожні 10 хв протягом 1,5 год (відбираємо 5 мл розчину через кожні 15 хв, центрифугуємо і вимірюємо оптичну густину).

Таблиця 2.2.

Таймер	Концентрація	Конц. ($\lambda = 500 \text{ нм}$) Після адсорбції
13:25	$C = 4 \text{ мг/мл}$	0,170
13:40	$C = 4 \text{ мг/мл}$	0,150
13:55	$C = 4 \text{ мг/мл}$	0,183
14:10	$C = 4 \text{ мг/мл}$	0,147
14:25	$C = 4 \text{ мг/мл}$	0,142
14:40	$C = 4 \text{ мг/мл}$	0,134

За 5 хвилин до кінця роботи таймера, збовтуємо декілька разів (кожен раз по таймеру).



Мал.2.4.Вплив вмісту ПАНІ на деградацію розчину барвника конго червоного

Висновки

Методом фотохроматичного та хімічного аналізу досліджено процес знебарвлення водного барвника метиленового синього в присутності нанокompозитів TiO_2 /ПАН з концентрацією оксидної фази 25-98 мас.% при УФ-опроміненні в області довжин хвиль 200-400 нм.

Встановлено кореляцію між зміною ступеня знебарвлення розчину МС та його адсорбцією на поверхні частинок фотокаталізатора. При цьому максимальна швидкість процесу спостерігається протягом перших 5-10 хвилин контакту компонентів, що обумовлено окислювальною деструкцією барвника.

Фотокаталітична активність поліанілінових нанокompозитів значною мірою залежить від концентрації та дисперсності напівпровідникових компонентів у системі та досягає максимуму для композитів із певною концентрацією частинок TiO_2 98 мас.% і розміром 5 нм.

Список використаних джерел

1. Діоксид титану міститься у двох третинах зубних паст. URL: <https://ukr.media/medicine/389109/>
2. Загірний М.Н., Лобунець Т.Ф. Формування оксид містять композитів на основі поліаніліну // Сучасні проблеми фізичного матеріалознавства. - 2007. - Вип. 16 . - С. 68.
3. Екологічні аспекти сучасних технологій охорони водного середовища / За ред. В.В. Гончарук. - К.: Наукова думка, 2005. - 400 с.
4. Синтез текстурованого поліаніліну в присутності органічних та неорганічних допантів різного хімічного складу / Заторний М.М., Жигоцький А.Г., Лашкарьов Г.В. та ін // Наноструктурне матеріалознавство. - 2008. - № 1. - Р. 119.
5. Харчова добавка діоксиду титану посилює утворення злоякісних пухлин: дослідження. URL: <https://www.epochtimes.com.ua/naukovi-doslidzhennya-ta-teoriyi/harchova-dobavka-dioksydu-tytanu-posylyuye-utvorenniya-zloyakisnyh-puhlyn-doslidzhennya-149688>
6. Хімія синтетичних барвників/За ред. К. Вінка-тарамана. - Т. 2. - Л.: Держхіміздат, 1957. - С. 805-1664.
7. Хімія синтетичних барвників/За ред. К. Вінка-тарамана. - Т. 4. - Л.: Хімія, 1975. - 490 с.
8. Bard A. J. Photoelectrochemistry and heterogeneous photocatalysis at semiconductors / A. J. Bard // Journal of Photochemistry. – 1979. – Vol. 10. – P. 75.
9. Characterisation and dielectric properties of polyaniline- TiO_2 nanocomposites / A. Dey, S. De, A. De, S.K. De // Nanotechnology. — 2004. — V. 15. — P. 1283.
10. Electronic basis of visible region activity in high area Sn-doped rutile TiO_2 photocatalysts / F. E. Oropeza, B. Davies, R. G. Palgrave, R. G. Egde // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2011. – Vol. 13, № 17. – P. 7891.

11. Enhanced visible-light photocatalytic activity of V₂O₅/STiO₂ nanocomposites / M. Gurulakshmi, M. Selvaraj, A. Selvamani [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. – 2012. – Vol. 449. – P. 146.
12. Kamat P. V. Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces / P. V. Kamat // *Chemical Review*. – 1993. – Vol. 93. – P. 300.
13. Lowell S. Powder Surface Area and Porosity / S. Lowell, J. E. Shields. – London : Chapman & Hall, 1998. – 262 p.
14. Photoactive materials prepared by homogeneous hydrolysis with thioacetamide: Part 2 – TiO₂/ZnO nanocomposites / V. Houskova, V. Štengl, S. Bakardjieva, N. Murafa // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2008. – Vol. 69, № 7. – P. 1631.
15. Polyaniline: A Historical survey / E.M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsuntavis // *Synth. Met.* — 1990. — V. 36. — P. 182.
16. Preparation, characterization and visible-light photocatalytic performances of composite films prepared from polyvinyl chloride and SnO₂ nanoparticles / Q. Luo, L. Wang, D. Wang [et al.] // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2015. – Vol. 3, № 2. – P. 629.
17. Xiong S., Wang Qi, Xia H. Template synthesis of poly aniline / TiO₂ bilayer microtubes // *Synth. Met.* — 2004. — V. 146. — P. 142
18. Yin H. ZnO nanorod composite with quenched photoactivity for UV protection application / H. Yin, P. S. Casey // *Materials Letters*. – 2014. – Vol. 121. – P. 111.
19. Zhang H., Zong R, Zhao J. Dramatic visible photocatalytic degradation performances due to synergetic effect of TiO₂ with PANI // *Environ. Sci. Technol.* — 2008. — V. 42. — P. 3807.

