

Корисна модель стосується галузі хімічних технологій, зокрема способів одержання напівпровідникових оксидних каталізаторів фотохімічних процесів (фотокаталізаторів), призначених для знешкодження токсичних газоподібних домішок, таких як монооксид вуглецю (CO), у повітряному середовищі. Запропонований спосіб може бути використаний для очищення атмосферного повітря як у побутових, так і в промислових умовах, а також у системах утилізації продуктів неповного згоряння органічного палива. Окрім цього, отримані матеріали можуть бути адаптовані для застосування у герметичних агросистемах із замкненим газообміном, де підвищений вміст вуглекислого газу використовується для стимуляції фотосинтетичної активності рослин.

Інтенсивне вивчення фотокаталітичних процесів, спрямованих на окиснення токсичних компонентів повітря, зумовлене їхньою здатністю реалізовуватись за умов, близьких до навколишнього середовища - при атмосферному тиску та кімнатній температурі. Основу таких процесів становить фотоактивація напівпровідникових матеріалів під дією оптичного випромінювання, внаслідок чого відбувається генерація електрон-діркових пар. За наявності акцепторів електронів, таких як молекулярний кисень, фотогенеровані носії заряду можуть ініціювати утворення реакційноздатних кисневмісних частинок, зокрема супероксид-радикалу ($O_2^{\cdot-}$), здатного до подальшої взаємодії із молекулами газуватих забруднювачів [1]. З погляду практичного застосування, особливий інтерес становлять матеріали з фоточутливістю у видимому діапазоні спектра, що дозволяє використовувати сонячне світло як джерело енергії для ініціювання реакцій. Водночас ефективність таких систем залишається обмеженою через низький ступінь поглинання видимого світла більшістю традиційних оксидних напівпровідників, значні рекомбінаційні втрати фотогенерованих носіїв заряду, а також необхідність використання дорогих компонентів - зокрема, співкаталізаторів на основі благородних металів [2].

Найближчим аналогом даної корисної моделі є тетраоксид трикобальту (II, III) Co_3O_4 , отриманий у роботі [3]. У типовій процедурі до суміші етиленгліколю (10 мл) та поліетиленгліколю (0,1 г), як розчинник, додавали $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ у мольному співвідношенні 18,6:1, після чого розчин перемішували на магнітній мішалці (400 об/хв) до досягнення повної гомогенізації рідкої фази. Далі рідину без перемішування висушували до стану сухого гелю за температури 100 °C протягом 60 годин. Суху субстанцію подрібнювали в агатовій ступці і отриманий порошок прожарювали у муфельній печі при 700 °C протягом 2 годин, після чого охолоджували та обробляли у кульовому млині протягом 60 хвилин.

Близьким аналогом Co_3O_4 продемонстрував фотокаталітичну активність у реакції окиснення чадного газу (концентрація CO $\sim 1\%$ об) в повітрі за кімнатної температури та атмосферного тиску при опроміненні видимим світлом. Величина конверсії монооксиду вуглецю склала 62 % після 180 хв опромінення. При цьому, подальше підвищення фотокаталітичної активності таких оксидних систем, зокрема за рахунок зростання середньої швидкості окиснення CO, розглядається як пріоритетне завдання в межах розвитку відповідного напрямку.

Технічною задачею цієї корисної моделі є підвищення фотокаталітичної активності Co_3O_4 у процесі окиснення монооксиду вуглецю при опроміненні видимим світлом. В результаті запропонованого рішення досягається збільшення швидкості реакції фотоокиснення CO порівняно з фотокаталізатором-близьким аналогом, виготовленим за відомим методом.

Поставлена задача вирішується тим, що на основі тетраоксиду трикобальту формується бінарний композит $Co_3O_4/BiOBr$. Процес виготовлення композиту полягає в окремому синтезі сполук Co_3O_4 та $BiOBr$ та їх наступному механічному змішуванні.

Поставлена задача вирішується способом одержання каталізатора фотохімічного процесу окиснення монооксиду вуглецю, за яким використовують тетраоксид трикобальту як основу каталізатора, що синтезують розчиненням гексагідрату нітрату кобальту в суміші етиленгліколю з поліетиленгліколем, гомогенізацією утвореного розчину, перемішуванням і його сушінням до стану сухого гелю за температури 100 °C протягом 60-ти годин, подрібненням сухого гелю, його розтиранням, прожарюванням подрібненого гелю за температури 700 °C протягом 2-ох годин, охолодженням підданого температурній обробці гелю та його подальшою обробкою в кульовому млині, згідно з корисною моделлю, як каталізатор використовують гетероструктуру тетраоксид трикобальту/оксобромід бісмуту, в якій співвідношення між тетраоксидом трикобальту й оксобромідом бісмуту в % за масою становить 1 до 0,03, оксобромід бісмуту як складову гетероструктури одержують розчиненням пентагідрату нітрату бісмуту в суміші етиленгліколю з поліетиленгліколем, додаванням до утвореного розчину водного розчину броміду калію, перемішуванням сумішей розчинів до утворення осаду, термічною обробкою утвореного осаду без відділення розчинників протягом 60-ти хвилин зі зворотним холодильником, відділенням осаду фільтруванням, промиванням його водою та сушінням при температурі 80 °C до досягнення стану сухого сипучого нанорозмірного порошку оксоброміду бісмуту, а гетероструктуру тетраоксид трикобальту/оксобромід бісмуту утворюють змішуванням сипучих фракцій її складових з дотриманням між останніми зазначеного співвідношення, суспендуванням суміші складових гетероструктури в ізопропіловому спирті, ультразвуковою

гомогенізацією одержаної суспензії, нанесенням гомогенізованої суспензії на носій та її сушінням за кімнатної температури на носії до видалення рідкої фази.

Далі наводиться приклад реалізації способу корисної моделі.

Згідно з корисною моделлю, у 10 мл етиленгліколю (Aldrich) вносять 0,1 г поліетиленгліколю та перемішують до отримання повністю прозорого розчину. Потім у цю суміш додають 2,8 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і продовжують перемішування за кімнатної температури. Отриманий однорідний розчин переносять у чашку Петрі і піддають нагріванню за температури 100 °С протягом 60-ти годин. Отриманий сухий гель подрібнюють, розтирають в агатовій ступці та прожарюють за температури 700 °С протягом 2-ох годин, після чого охолоджують та обробляють у кульовому млині протягом 60-ти хвилин.

Згідно з корисною моделлю, у реактор вносять 0,97 г солі $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, яку розчиняють у розчині поліетиленгліколю (0,25 г) в етиленгліколі (50 мл). Одночасно із цим в окремій посудині готують розчин бромиду калію (4,67 г солі в 10 мл деіонізованої води), відбирають 0,5 мл готового рідкого компонента і додають його до реактора із розчиною сіллю нітрату бісмуту при постійному перемішуванні, спостерігаючи появу осаду. Далі проводять термічну обробку сформованої суспензії зі зворотним холодильником протягом 60-ти хвилин, охолоджують, відфільтровують на воронці Бюхнера, промивають деіонізованою водою і висушують при 80 °С до досягнення стану сухого сипучого порошку.

Далі отримані сипучі фракції змішують у співвідношенні 3 %_{мас} BiOBr відносно маси Co_3O_4 , суспендують в ізопропіловому спирті та піддають ультразвуковій обробці протягом 30-ти хв, після чого наносять на носій та висушують за кімнатної температури протягом 24 годин.

Запропонований спосіб відрізняється від прототипу тим, що синтез фотокаталізатора здійснюється шляхом механічного змішування окремо синтезованих Co_3O_4 і BiOBr у співвідношенні 3 % маси BiOBr до маси Co_3O_4 .

Відповідно, об'єктом корисної моделі є спосіб одержання фотокаталізатора для окиснення монооксиду вуглецю на основі Co_3O_4 та BiOBr , який включає окремий синтез Co_3O_4 шляхом розчинення 0,1 г поліетиленгліколю в 10 мл етиленгліколю, додавання 2,8 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, нагрівання до утворення гелю, подрібнення та прокалювання при 700 °С протягом 2-х годин, а також синтез BiOBr у етиленгліколі з 0,97 г $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,25 г поліетиленгліколю та 0,5 мл розчину KBr (4,67 г солі в 10 мл деіонізованої води) з термічною обробкою протягом 60-ти хвилин. Кінцевий фотокаталізатор формується шляхом суспендування змішаних фракцій Co_3O_4 і BiOBr в ізопропіловому спирті з ультразвуковою обробкою протягом 30-ти хв, нанесенням суспензії на носій та її сушінням на носії за кімнатної температури протягом 24 годин.

В ході проведених досліджень було встановлено, що запропонований спосіб одержання композитного фотокаталізатора на основі Co_3O_4 та BiOBr дозволяє підвищити ефективність окиснення монооксиду вуглецю порівняно з прототипом.

Суть корисної моделі пояснюють креслення.

На фіг. 1 наведені рентгенівські дифрактограми кобальтвмісного (а) та бісмутвмісного (б) матеріалів після приготування.

На фіг. 2 наведені мікрофотографії синтезованих оксиду кобальту (а) та оксобромиду бісмуту (б), що одержані з використанням скануючого електронного мікроскопа.

На фіг. 3 наведені спектри поглинання Co_3O_4 та BiOBr , отримані шляхом трансформування спектра оптичного відбиття у координати рівняння Кубелки-Мунка.

На фіг. 4 наведені спектри оптичного відбиття Co_3O_4 та BiOBr у координатах рівняння Тауца для прямих та непрямих міжзонних переходів відповідно.

Рентгенівські порошкові дифрактограми записувались на дифрактометрі Bruker D8 ADVANCE з використанням випромінювання $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154056$ нм). За даними рентгенофазового аналізу, термічна обробка сухого кобальтвмісного гелю-прекурсор при 700 °С протягом 2-х годин в атмосфері повітря призводить до кристалізації вихідної субстанції у монофазний Co_3O_4 , а термообробка зі зворотним холодильником осаду, сформованого при сполученні розчинів солей бісмуту нітрату та калію бромиду з наступною осушкою - у BiOBr . Оцінка розмірів кристалітів була проведена з використанням формули Шеррера

$$\tau = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \Theta},$$

де τ - розмір частинок;

K - фактор форми, який в даному випадку приймали рівним 0,9;

β - фізичне розширення дифракційного відбиття на половині його висоти в радіанах;

λ - довжина хвилі;

Θ - кут дифракції.

Згідно з проведеними розрахунками, середній розмір кристалітів Co_3O_4 складає - 42 нм, а

оксобромиду бісмуту ~ 57 нм.

Мікроструктуру зразків досліджували методом растрової електронної мікроскопії на мікроскопі LMU Mira3 (Tescan) при прискорювальній напрузі 10 кВ. Термічна обробка кобальтвмісного гелю після висушування призводить до утворення оксиду Co_3O_4 у формі поліедричних частинок розміром 200-500 нм. Частинки агрегуються в мікрометрові утворення (20-120 мкм) внаслідок слабкої міжчастинкової адгезії. На РЕМ-зображенні синтезованого BiOBr зафіксовані тривимірні сферичні агрегати діаметром переважно 2-4 мкм, які складаються з великої кількості радіально орієнтованих нанопластинчастих елементів довжиною близько 200-500 нм і товщиною в межах 20-50 нм. Поверхня таких утворень характеризується чітко вираженою рельєфною будовою, з помітним нашаруванням та щільним укладанням пластинчастих структур, що формують компактну та морфологічно однорідну сферичну частинку.

Оптичні властивості синтезованих зразків досліджували методом дифузного відбиття з використанням спектрофотометра Analytic Jena Specord 210 з інтегральною сферою Analytic Jena. Отримані спектри дифузного відбиття були оброблені у стандартному програмному середовищі, з подальшим перетворенням у спектри поглинання методом Кубелки-Мунка. Оптичну ширину забороненої зони синтезованих напівпровідників визначали за допомогою моделі Тауца:

$$(F(R_{\infty}) \cdot E)^n = k(E - E_g)$$

де $F(R_{\infty})$ - функція Кубелка-Мунка;

E - енергія фотона;

E_g - ширина забороненої зони;

k - константа;

n - показник, який для Co_3O_4 приймає значення 2, а для BiOBr - 1/2, що відповідає прямим дозволенним та непрямым дозволенним міжзонним переходам, відповідно.

Як можна бачити, край поглинання синтезованого BiOBr знаходиться у видимій області спектра близько 420 нм, а ширина його забороненої зони складає 2,84 еВ. Край поглинання Co_3O_4 знаходиться в області близько 500 нм. Спектр його поглинання містить смуги з положеннями ~420 та 650 нм, що відповідають електронним переходам $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ та $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ [4, 5], а енергії даних переходів складають 2,44 та 1,63 еВ, відповідно.

Фотокаталітичне окиснення монооксиду вуглецю здійснювали у герметизованому скляному реакторі. Введення CO та відбір газової фази проводили через фторполімерну мембрану, яка забезпечувала ізоляцію системи від зовнішнього середовища. Освітлення зразків здійснювали джерелом білого світла - люмінесцентною лампою типу CFL ($\lambda=400-700$ нм) з потужністю 50 Вт. Кількісний вміст CO у реакційній суміші визначали за допомогою сенсора KXL 801, діапазон вимірювання якого становить 0-2000 ppm при абсолютній похибці ± 1 ppm. Ступінь конверсії CO (X) обчислювали за співвідношенням:

$$X(\text{CO}) = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

де C_0 - вихідна концентрація монооксиду вуглецю;

C - концентрація CO протягом фотокаталітичного процесу.

У таблиці наведено значення ступеня окиснення монооксиду вуглецю під час опромінення зразків фотокаталізатора, синтезованого за розробленою методикою, а також для порівняльного зразка (прототипу).

Таблиця

Фотокаталізатор	Початкова концентрація CO у повітрі (ppm)	Фотоконверсія процесу окиснення CO , %
Отриманий запропонованим способом	843 $\pm$ 1	82 %/2 _{год.опр.}
Прототип	809 $\pm$ 1	62 %/3 _{год.опр.}

Джерела інформації:

1. Sun N., Si X., He L., Zhang J., Sun Y. // Int. J. Hydrog. Energy. - 2024. - Vol. 58. -P. 1249-1265.
2. Zhang J., Shu M., Niu Y., Yi L., Yi H., Zhou Y., Gao F. // Chem. Eng. J. - 2024. -Vol. 495.-Art. 153523.
3. Ovcharov M. L., Bocharova A. A., Glukhova P. I., Stara T. R. // Theoretical and Experimental Chemistry. - 2024. - Vol. 60, № 4. - P. 253-261.
4. Pal J., Chauhan P. // Mater. Charact. - 2010. - Vol. 61, № 5. - P. 575-579.
5. Barreca D., Massignan C, Daolio S., Fabrizio M., Piccirillo C, Armelao L., Tondello E. // Chem. Mater. - 2001. - Vol. 13, № 2. - P. 588-593.

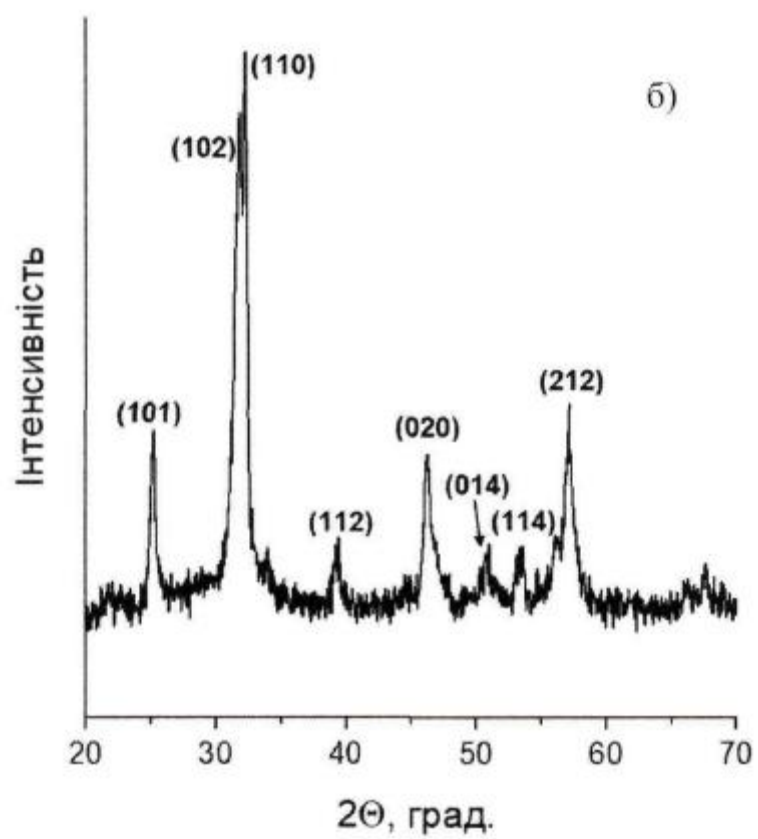
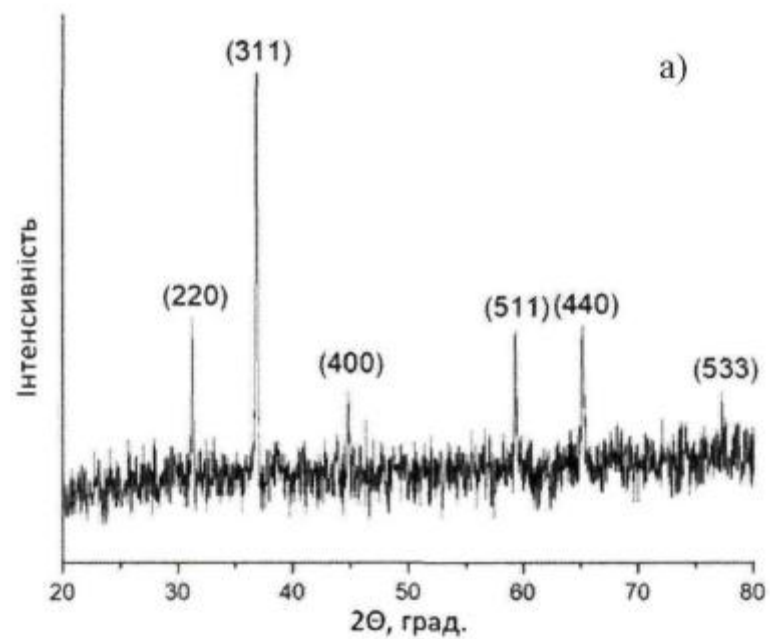


Fig. 1

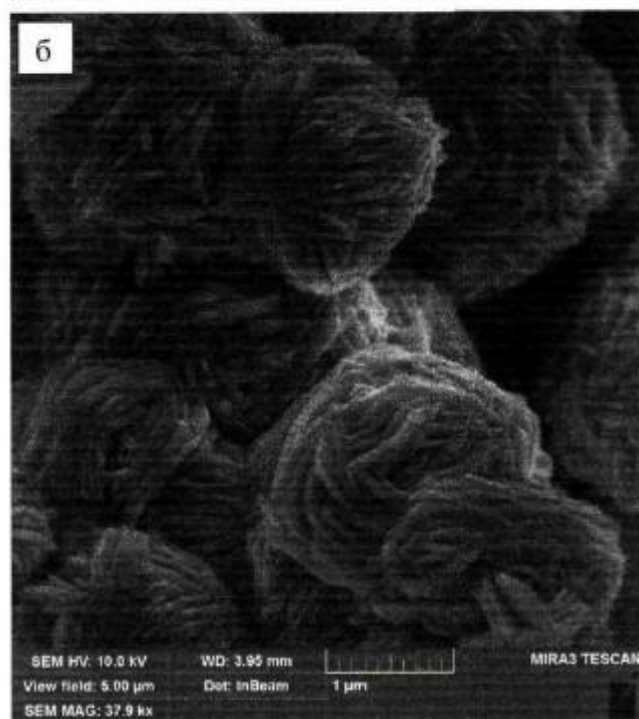
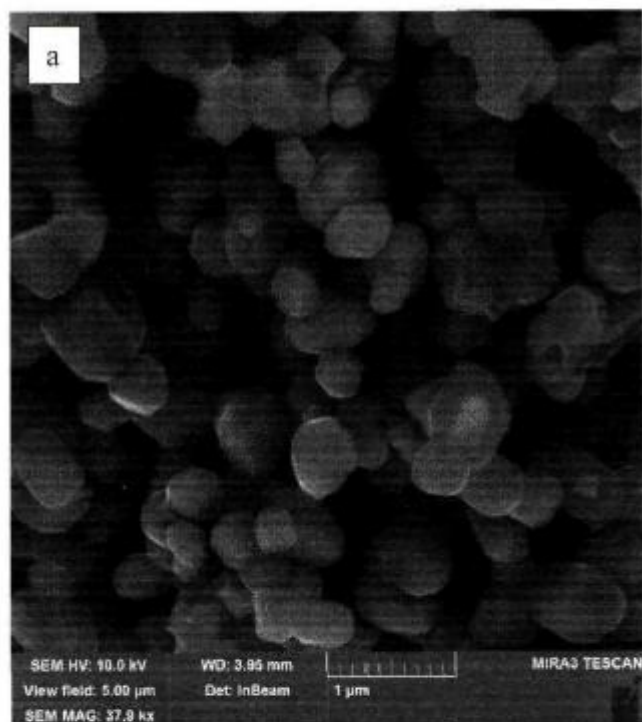


Fig. 2

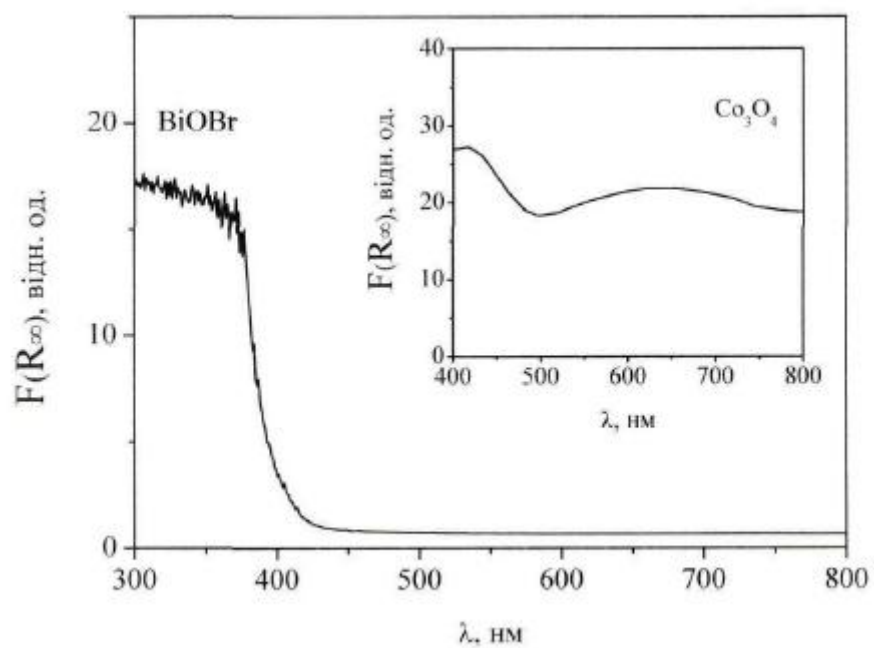


Fig. 3

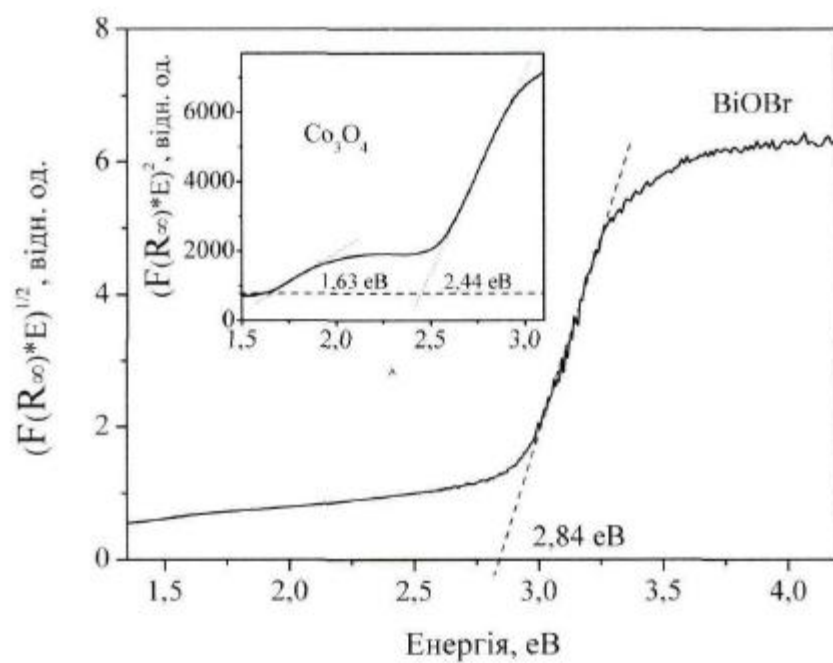


Fig. 4