



ФОТОКАТАЛИЗ
ВСЕРОССИЙСКАЯ ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ
20 — 22 апреля 2026, НОВОСИБИРСК

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

Новосибирск - 2026

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный
университет»

Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Сибирское отделение Российской академии наук»

Общероссийская общественная организация
«Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева»

II Всероссийская школа-конференция «Фотокатализ — от фундаментальных исследований до практического применения»

20 – 22 апреля 2026 г., Новосибирск, Россия

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

<https://photocat-2026.tilda.ws/>

УДК 541.14
ББК 24.552
Ф 815

Ф 815 «Фотокатализ — от фундаментальных исследований до практического применения» II Всероссийская школа-конференция:

Сборник тезисов (20 - 22 апреля 2026 г., Новосибирск, Россия)

[Электронный ресурс] / под редакцией акад. РАН В.И. Бухтиярова, акад. РАН В.Н. Пармона, д.х.н., проф. РАН Д.В. Козлова, д.х.н. проф. РАН Е.А. Козловой, к.х.н. М.Н. Люлюкина, к.х.н. Д.С. Селищева

– Новосибирск : Институт катализа СО РАН, 2026.

– <https://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2026/фотокатализ.pdf>

– ISBN 978-5-906376-67-1

В надзаг.:

- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»
- Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»
- Федеральное государственное бюджетное учреждение «Сибирское отделение Российской академии наук»
- Общероссийская общественная организация «Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева»

Сборник включает тезисы пленарных, устных, стендовых и заочных докладов по научным направлениям:

- Фундаментальные основы и новые материалы
- Фотокатализ для альтернативной энергетики
- Механизмы и моделирование реакций, дизайн реакторов, практическое применение

УДК 541.14
ББК 24.552

ISBN 978-5-906376-67-1

© Институт катализа СО РАН, 2026

ОРГАНИЗАТОРЫ

- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»
- Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет»
- Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Сибирское отделение Российской академии наук»
- Общероссийская общественная организация
«Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева»



ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ПАРТНЕР

АЭРОЛАЙФ

ООО «Завод Аэролайф»,
Москва

ПАРТНЕРЫ КОНФЕРЕНЦИИ



ЭЛЕМЕНТ

ООО «ЭЛЕМЕНТ»,
Екатеринбург



ООО «ДИАЭМ», Москва



ООО Научно-технологический центр
«ЭМТИОН», Москва

ИНФОРМАЦИОННЫЙ ПАРТНЕР



Журнал «Кинетика и катализ»

Научный комитет

Председатели

Академик РАН Бухтияров Валерий Иванович,
Институт катализа СО РАН, Новосибирск

Академик РАН Пармон Валентин Николаевич,
Сибирское отделение Российской академии наук, Новосибирск

Члены научного комитета

Академик РАН Анаников Валентин Павлович,
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

д.х.н. Водянкина Ольга Владимировна,
Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск

д.ф.-м.н. Глебов Евгений Михайлович,
Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск

академик РАН Максимов Антон Львович,
Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва

академик РАН Синяшин Олег Герольдович,
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань

д.х.н. Снытников Павел Валерьевич,
Институт катализа СО РАН, Новосибирск

Организационный комитет

Председатель

д.х.н., профессор РАН Козлов Денис Владимирович,
директор центра НТИ по новым функциональным материалам,
Новосибирский государственный университет, Новосибирск

Заместители председателя

д.х.н., профессор РАН Козлова Екатерина Александровна, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

к.х.н. Люлюкин Михаил Николаевич, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

к.х.н. Селищев Дмитрий Сергеевич, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

Члены организационного комитета

к.х.н. Громов Николай Владимирович, Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

к.х.н. Марковская Дина Валерьевна, Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

к.х.н. Потемкин Дмитрий Игоревич, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

Секретариат

Логунова Светлана Сергеевна, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

Суворова Марина Сергеевна, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

пл-1 – пл-10

Новые фото- и фотоэлектрокатализаторы на основе элементарного фосфораЯхваров Д.Г.^{1,2}*1 – Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН,
Казань, Россия**2 – Химический институт им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО “Казанский (Приволжский)
федеральный университет”, Казань, Россия
yakhvar@iopc.ru*

Разработка и дизайн новых функциональных материалов, молекулярных устройств, сенсоров и эффективных фото- и фотоэлектрокатализаторов является на настоящий момент одним из приоритетных направлений развития современной химической науки. В этом плане соединения фосфора находят всё большее применение не только в качестве лигандов традиционных промышленных катализаторов и биологически активных соединений, но и для создания новых электронных устройств и фотокаталитических систем, обладающих уникальными электронными и каталитическими свойствами [1-3].

Несмотря на то, что соединения фосфора, получаемые на основе белого фосфора, являются очень распространёнными в современной промышленности и медицине, в последнее время значительно возрос интерес к некоторым аллотропным модификациям элементарного фосфора, таким как, например, чёрный фосфор (ЧФ), а также его производным: фосфорену, представляющему собой монослой чёрного фосфора, и малослойному чёрному фосфору (МЧФ), состоящему из несколько слоёв фосфорена. В настоящей лекции будут рассмотрены разработанные методы получения новых каталитически активных материалов на основе элементарного (белого, чёрного) фосфора, которые могут быть использованы в фото- и фотоэлектрокаталитических процессах получения молекулярного водорода (HER) и восстановления углекислого газа (CO₂RR) [4-6], протекающих под действием излучения видимого диапазона.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 23-13-00427.

Литература:

- [1] Kuchkaev A.M., Kashansky V.S., Kuchkaev A.M., Sukhov A.V., Kang X., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. // Russ. Chem. Rev. 2025. V. 94. N. 12. RCR5204.
- [2] Gafurov Z.N., Kagilev A.A., Kantyukov A.O., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 438. № 213889.
- [3] Kuchkaev A.M., Lavate S., Kuchkaev A.M., Sukhov A.V., Srivastava R., Yakhvarov D.G. // Energy Technol. 2021. V. 9. № 2100581.
- [4] Kuchkaev A.M., Kuchkaev A.M., Sukhov A.V., Saparina S.V., Gnezdilov O.I., Klimovitskii A.E., Ziganshina S.A., Nizameev I.R., Asanov I.P., Brylev K.A., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. № 3095.
- [5] Kuchkaev A.M., Kuchkaev A.M., Sukhov A.V., Saparina S.V., Gnezdilov O.I., Klimovitskii A.E., Ziganshina S.A., Nizameev I.R., Vakhitov I.R., Dobrynin A.B., Stoikov D.I., Evtugyn G.A., Sinyashin O.G., Kang X., Yakhvarov D.G. // Nanomater. 2023. V. 13. № 826.
- [6] Kuchkaev A.M., Zhurenok A.V., Kuchkaev A.M., Sukhov A.V., Kashansky V.S., Nikitin M.M., Litvintseva K.A., Cherepanova S.V., Gerasimov E.Yu., Kozlova E.A., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. // Kinet. Catal. 2024. V. 65. P. 579-585.

ПЛ-2

Применение методов ЭПР спектроскопии в исследовании фотокаталитических процессов

Федин М.В.

*Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия
mfedin@tomo.nsc.ru*

Поиск стабильных и эффективных фотокатализаторов, способных преобразовывать солнечную энергию в полезные химические вещества, такие как H_2 и др., является актуальным направлением развития новых возобновляемых источников энергии. Для разработки оптимальных фотокатализаторов в каждом конкретном случае требуется глубокое понимание природы и свойств активных каталитических центров и механизмов реакции. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) за последние десятилетия стала важным инструментом в таких исследованиях. В частности, в недавней серии работ спектроскопия ЭПР была применена для изучения фотокатализаторов на основе металл-органических каркасов (МОК), содержащих ионы Ti [1-5]. Было исследовано выделение водорода из воды под действием видимого света на МОК $NH_2-MIL-125(Ti)$ с инкапсулированным комплексом кобальта, включая детальное изучение механизма реакции [1,4]. В этом и в нескольких других МОК, содержащих Ti [3,5], перенос электрона был подтвержден методом ЭПР как первый этап фотокаталитической реакции, а также было исследовано локальное структурное окружение ионов Ti . В целом, разработанные в ходе этих исследований подходы ЭПР [1-5] могут быть применены к более широкому кругу фотокаталитических систем, что способствует установлению механистических аспектов и оптимизации функциональных свойств фотокатализаторов.

Кроме того, в настоящее время активно исследуются различные гетеропереходные фотокатализаторы. В недавней работе с применением современных методов ЭПР нами было проведено детальное исследование переноса заряда в гетеропереходных фотокатализаторах, состоящих из $TAPA$ (трис(4-аминофенил)амин)- PDA (терефталъдикарбоксальдегид) и $ZnIn_2S_4$ (TP/ZIS) [6]. Применение стационарного и импульсного ЭПР позволило идентифицировать стабильные радикальные дефекты, локализованные вблизи поверхности и доступные для молекул воды. Далее, метод ЭПР с временным разрешением (ВР ЭПР) позволил изучить процессы фотоиндуцированного переноса электронов от TP к ZIS, приводящие к формированию спин-коррелированных радикальных пар под воздействием света, что указывает на эффективное разделение носителей заряда и пространственный перенос внутри гетероперехода S-схемы.

Другим примером применения ЭПР к гетеропереходным фотокатализаторам стало исследование композитов на основе оксидов вольфрама и хромофора $ZnTCPP$ (мезо-тетра(4-карбоксифенил)порфирин) [7]. Сочетание стационарного и ВР ЭПР позволило выявить промежуточные возбужденные состояния и сделать выводы о переносе электронов и побочных реакциях в серии фотокатализаторов $ZnTCPP/WO_3$. В целом, хотя на сегодняшний день ВР ЭПР не является универсальным инструментом для исследования гетеропереходных

фотокатализаторов, он часто позволяет получить полезную дополнительную информацию и способствует более глубокому пониманию происходящих реакций переноса электрона.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 24-43-00045. Мы благодарим Минобрнауки РФ за предоставление доступа к оборудованию.

Литература:

- [1] Nasalevich M. A, Becker R., Ramos-Fernandez E. V., Castellanos S., Veber S. L., Fedin M. V., Kapteijn F., Reek J. N. H., van der Vlugt J. I., Gascon J. // *En. Environ. Sci.* 2015. V. 8. P. 364-375.
- [2] Nasalevich M. A., Hendon C. H., Santaclara J. G., Svane K., van der Linden B., Veber S. L., Fedin M. V., Houtepen A. J., van der Veen M. A., Kapteijn F., Walsh A., Gascon J. // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 23676.
- [3] Santaclara J. G., Olivos-Suarez A. I., Gonzalez-Nelson A., Osadchii D., Nasalevich M. A., van der Veen M. A., Kapteijn F., Sheveleva A. M., Veber S. L., Fedin M. V., et.al. // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. P. 8963-8967.
- [4] Iglesias-Juez A., Castellanos S., Monte M., Agostini G., Osadchii D., Nasalevich M. A., Santaclara J. G., Olivos Suarez A. I., Veber S. L., Fedin M. V., Gascon J. // *J. Mater. Chem. A.* 2018. V. 6. P. 17318-17322.
- [5] Cadiau A., Kolobov N., Srinivasan S., Goesten M., Haspel H., Bavykina A., Tchalala M., Maity P., Goryachev A., Poryvaev A., Eddaoudi M., Fedin M., et.al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. P. 13468-13472.
- [6] Gu M., Zhang J., Kurganskii I. V., Poryvaev A. S., Fedin M. V., Cheng B., Yu J., Zhang L. // *Adv. Mater.* 2025. V. 37. P. 2414803.
- [7] Kurganskii I. V., Syrtsov D., Poryvaev A. S., Sagdeev R. Z., Du M., Zhang L., Fedin M. V. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2025. V. 185. P. 151965.

Рациональный дизайн каталитических наноматериалов методами цифрового моделирования и искусственного интеллекта

Квашнин А.Г., Радина А.Д., Байдышев В.С., Чепкасов И.В.
Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия
A.Kvashnin@skoltech.ru

Современные методы цифрового материаловедения исторически включают в себя два основных подхода к моделированию структуры и свойств материалов: методы квантовой химии, в частности теория функционала электронной плотности (DFT) и метод классической молекулярной динамики/механики. Основным преимуществом первого является то, что в то время как второй подход позволяет проводить многомасштабное моделирование больших систем.

Говоря о каталитических материалах, с точки зрения цифрового дизайна, чаще всего рассматриваются полубесконечные поверхности материалов, которые являются хорошим приближением для описания больших каталитических наночастиц. Они довольно легко можно смоделировать методами DFT. Развитие экспериментальных и промышленных технологий привело к использованию наночастиц размерами до 5 нм, которые уже достаточно сложно могут быть описаны посредством моделирования поверхности. В объектах такого малого размера начинают преобладать эффекты квантового ограничения. Однако такие системы являются большой проблемой для проведения расчетов методами DFT ввиду ресурсозатратности вычислений.

Развитие методов машинного обучения позволяет использовать точность квантовой химии и скорость молекулярной динамики для моделирования материалов. В настоящее время машиннообучаемые потенциалы межатомного взаимодействия стали очень эффективным инструментом для предсказания структуры материалов, исследования их свойств. Кроме того, сложность и размеры исследуемых материалов также увеличилась.

В докладе будут приведены примеры использования современных методов цифрового моделирования материалов для поиска структуры каталитических материалов, в частности биметаллических частиц [1,2], для исследования корреляций структура-свойство [3,4], а также для описания новых фотокаталитических материалов [5]. Особое внимание будет уделено применению многокомпонентных и высокоэнтропийных материалов в катализе [6].

Литература:

- [1]. Chepkasov I. V. и др. Cu–Au nanoparticles produced by the aggregation of gas-phase metal atoms for CO oxidation // *Aggregate*. 2022. Т. 3, № 6. С. e273.
- [2]. Chepkasov I. V., Baidyshev V. S., Kvashnin A. G. Structure-driven tuning of O and CO adsorption on AuCu nanoparticles: A density functional theory study // *Phys. Rev. B*, 2023. Т. 108, № 20. С. 205414.
- [3]. Chepkasov I. V., Radina A. D., Kvashnin A. G. Structure-driven tuning of catalytic properties of core–shell nanostructures // *Nanoscale*. 2024. Т. 16, № 12. С. 5870–5892.
- [4]. Chepkasov I. V. и др. Adsorption properties of crystalline and amorphous PdIr nanoparticles. A systematic first-principles study // *Journal of Catalysis*. 2025. Т. 447. С. 116102.
- [5]. Kurenkova A. и др. Photocatalytic H₂ generation and CO₂ reduction by WB5-x cocatalyst of TiO₂ catalyst // *Applied Surface Science*. 2024. Т. 661. С. 160095.
- [6]. Chepkasov I. V., Baidyshev V. S., Kvashnin A. G. Core-dictated tuning of the performance of amorphous and crystalline TM@Pt and HEA@Pt core-shell nanoparticles catalysts // *Materials Today Energy*. 2025. Т. 54. С. 102130.

ПЛ-4

Нанокompозитные оксидные материалы и гетероструктуры для фотокаталитических приложений

Селищев Д.С.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

selishev@catalysis.ru

Фотокатализ на полупроводниках рассматривается как один из эффективных методов использования энергии солнечного света, поступающего на Землю [1]. В целом полупроводниковые материалы могут использоваться для преобразования солнечной энергии разными способами: а) для преобразования энергии света напрямую в электричество за счёт фотовольтаического эффекта в кремниевых, кадмий-теллуридных, медь-индий-галлий-селенидных, сенсibilизированных органическими красителями (ячейки Гретцеля), перовскитных и др. солнечных панелях; б) для запасаения энергии в виде энергии химических связей топлив и энергоёмких соединений посредством фотокаталитического или фотоэлектрохимического выделения водорода, восстановления кислорода и углекислого газа, фиксации азота; в) для проведения полезных химических реакций, например для получения ценных продуктов и для очистки воды и воздуха посредством фотокаталитической деструкции и полного окисления загрязнителей. Таким образом, фотокаталитические технологии могут решать как энергетические, так и экологические проблемы для обеспечения устойчивого развития.

Согласно современным представлениям, эффективный фотокатализатор должен иметь оптимальные положения валентной зоны и зоны проводимости для образования под действием излучения фотогенерированных носителей зарядов, обладающих достаточными потенциалами для осуществления целевых взаимодействий с донорами и акцепторами электронов. С этой точки зрения для фотокаталитических процессов окисления (например, деструкции органических загрязнителей) и восстановления (например, выделения водорода и восстановления CO_2) предъявляются разные требования. При этом фотокатализатор должен обеспечивать длительное время жизни фотогенерированных носителей зарядов, чтобы обеспечивалась высокая активность.

Композитные материалы, полученные путём комбинации разных полупроводников и сокатализаторов, могут обладать повышенной фотокаталитической активностью за счёт оптимальных положений энергетических зон использованных полупроводников и возможности гетероперехода фотогенерированных носителей зарядов между ними. В лекции будут представлены наши последние достижения в области создания композитных материалов, преимущественно основанных на оксидных системах, для эффективного использования света в разных фотокаталитических процессах, а также будут рассмотрены корреляции между физико-химическими характеристиками композитных материалов и их фотокаталитической активностью.

Литература:

[1] Li J., Li Y., Selishchev D., Zhang G., A review // Chemosphere. 2024. Vol. 367. N. 143599.

ПЛ-5

Новые тенденции в увеличении фотокаталитической активности перовскитоподобных слоистых оксидов

Зверева И.А.¹, Курносенко С.А.¹, Силюков О.И.¹, Оруджев Ф.Ф.²

1 – Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

2 – Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

irina.zvereva@spbu.ru

В докладе обсуждаются два направления, показавшие свою эффективность для увеличения фотокаталитической активности слоистых перовскитоподобных оксидов:

1) модификация межслоевого пространства ионно и ковалентно связываемыми органическими компонентами, 2) использование пьезоэлектрических свойств оксидов и достижение синергизма светового и механического воздействия для усиления каталитической активности. На примере перовскитоподобных фаз Раддлесдена-Поппера, Диона-Якобсона и Ауривиллиуса эти два подхода рассматриваются в применении к процессам генерации водорода из водно-органических растворов и окисления органических загрязнителей воды.

Первый подход успешно опробован на большом числе органо-модифицированных титанатов из класса фаз Раддлесдена-Поппера HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) и ниобатов из класса фаз Диона-Якобсона $\text{HA}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$) [1-3]. Показано, что интеркаляция или графтинг органических молекул (аминов, спиртов, аминоспиртов, ароматических соединений) расширяет межслоевую реакционную зону и тем самым существенно повышают её доступность для молекул реагентов. В реакциях получения водорода из водно-органических растворов аминные и спиртовые производные титанатов превосходят по своей активности исходные протонированные соединения и TiO_2 P25 Degussa почти на два порядка. При этом, несмотря на частичную деградацию органических модификаторов, данная зона может оставаться расширенной, по крайней мере, до тех пор, пока фотокатализатор находится в реакционной среде, что и объясняет стабильно высокую активность.

Второй эффективный подход к повышению фотокаталитической активности основан на введении внешнего поля для уменьшения рекомбинации носителей и ускорения их разделения и миграции [4,5]. В этом случае применение фотоактивных сегнетоэлектрических полупроводников открывает путь для синергетического катализа – пьезофотокатализа. В докладе рассматриваются перспективы использования для пьезофотокатализа перовскитоподобных слоистых фаз с нецентросимметричной структурой, содержащих катионы висмута.

На примере фазы Ауривиллиуса $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$ представлены результаты исследования фотокаталитических и пьезофотокаталитических свойств образцов с различной морфологией (синтезированных твердофазным методом и из расплава солей), имеющих незначительную разницу в энергии запрещенной зоны и времени жизни экситонов [6]. Фотокаталитическую активность исследовали при облучении ксеноновой лампой как имитатора солнечного света, пьезокаталитическую активность – при УЗ-воздействии. Пьезофотокаталитическая активность

ПЛ-5

была протестирована при одновременном воздействии света и ультразвука в процессе окисления красителя метиленового синего. В ходе экспериментов по улавливанию радикалов выявлен механизм реакции. Установлено, что различия в морфологии частиц, значительно отражаются на фотокаталитических свойствах и в меньшей степени на пьезокаталитических. Внутреннее пьезоэлектрическое поле, подавляя быструю рекомбинацию носителей заряда, активирует дополнительные пути образования супероксид анион-радикала, которые недоступны в фотокаталитических условиях, в результате при одновременном воздействии света и ультразвука достигался выраженный синергетический эффект.

В развитии последнего направления для увеличения фотокаталитической активности слоистых перовскитоподобных оксидов особый интерес привлекают сегнетоэлектрические фазы Диона-Якобсона, ранее не исследованные в качестве пьезофотокатализаторов, которые в отличие от фаз Ауривиллиуса способны к органической модификации межслоевого пространства.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 25-23-00145.

Литература:

- [1] Kurnosenko S.A., Voytovich V.V., Silyukov O.I., Rodionov I.A., Zvereva I.A. // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. 2717.
- [2] Kurnosenko S.A., Voytovich V.V., Silyukov O.I., Rodionov I.A., Zvereva I.A. // *Catalysts*. 2023. V. 13. 749.
- [3] Kurnosenko S.A., Voytovich V.V., Silyukov O.I., Rodionov I.A., Kirichenko S.O., Minich I.A., Malygina E.N., Khramova A.D., Zvereva I.A. // *Catalysts*. 2021, 11, 1279.
- [4] Zheng H., Wang Y., Liu J., Yan K., Zhu K. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2024. V.341. 123335.
- [5] Ye Z., Zheng R., Li S., Wang Q., Zhang R., Yu C., Lei J., Liu X., Zhang D. // *Nanomaterials*. V.14 (2024)1 641.
- [6] Orudzhev F.F., Magomedova A.G., Kurnosenko S.A., Beklemyshev V.E., Li W., Wang C., Zvereva I.A. // *Molecules*. 2025. V.30. 4136.

Октаэдрические кластерные комплексы переходных металлов как компоненты фотокатализаторов

Петунин А.А., Бардин В.А., Вегнер М.В., Воротникова Н.А., Шестопапов М.А.
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
shtopy@niic.nsc.ru

Октаэдрические кластерные комплексы переходных металлов – молибдена и вольфрама, с общей формулой $[(M_6X_8)L_6]^n$ (M = Mo, W; X – галоген; L – терминальный лиганд) – представляют собой уникальный класс соединений, обладающих рядом исключительных свойств: высокой фотостабильностью, интенсивной люминесценцией, эффективной фотосенсибилизацией процесса генерации синглетного кислорода и других активных форм кислорода (АФК), а также возможностью химической модификации их лигандного окружения. Все вышеперечисленные свойства таких кластерных комплексов позволяют рассматривать их как потенциальные фотоактивные компоненты различных систем – от агентов для биовизуализации и фотодинамической терапии до потенциальных фотокатализаторов.

Действительно, фотокаталитическая активность таких соединений была успешно продемонстрирована в реакциях восстановления углекислого газа до метанола в воде, образования диметилкарбоната из метанола и углекислого газа, а также фоторазложения различных органических красителей [1-3].

Однако, одним из недостатков большинства кластерных комплексов молибдена и вольфрама является их слабая гидролитическая стабильность, что вынуждает искать способы их стабилизации, например, за счёт нанесения на различные полимерные матрицы-носители.

Так, в настоящей работе показана возможность закрепления кластерных комплексов на таких матрицах как модифицированный ОН-группами гексагональный нитрид бора или диоксид титана в полиморфной модификации анатаз. Кроме того, одним из возможных вариантов стабилизации кластерных комплексов является получение нерастворимых солей с полиоксометаллатами, в виде мелкодисперсного порошка, например $[M_6I_8(DMSO)_6][M_6O_{19}]_2$. Такое комбинирование электронобогатых кластерных комплексов и электронобедных полиоксометаллатов приводит к получению системы с трансфером электронов/энергии, что влияет на их фотокаталитические свойства.

Все полученные фотокатализаторы были исследованы набором современных физико-химических методов анализа (РСА, РФА, РФЭС, ПЭМ, ЭДРС). Эффективность полученных материалов в разложении модельных органических молекул-загрязнителей была оценена на примере родамина Б, бромфенолового синего, антибиотика – тетрациклина и др.

Литература:

- [1] Barras A., Cordier S., Boukherroub R. // Appl. Cat. B. 2012. V. 123. P. 1-8.
- [2] Barras A., Das M.R., Devarapalli R.R., Shelke M.V., Cordier S., Szunerits S., Boukherroub R. // Appl. Cat. B. 2013. V. 130. P. 270-276.
- [4] Kumar P., Mungse H.P., Cordier S., Boukherroub R., Khatri O.P., Jain S.L. // Carbon. 2015. V. 94. P. 91-100.
- [5] Kumar S., Khatri O.P., Cordier S., Boukherroub R., Jain S.L. // Chem. Eur. J. 2015. V. 21, No. 8. P. 3488-3494.

ПЛ-7

Сонофотокаталитические свойства М-типа гексаферрита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, синтезированного методом растворного горения

Оруджев Ф.Ф.

Дагестанский государственный университет, лаборатория Smart Materials, Махачкала, Россия
farid-stkha@mail.ru

М-типа гексаферрит бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ относится к классу магнитных полупроводников, сочетающих высокую магнитокристаллическую анизотропию, химическую устойчивость и способность поглощать видимый свет, что делает его перспективным материалом для магнитно-управляемых каталитических систем. Однако в исходном состоянии $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ демонстрирует ограниченную фотокаталитическую активность вследствие быстрой рекомбинации фотогенерированных носителей заряда и слабой генерации активных форм кислорода.

В настоящей работе исследована возможность активации $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в условиях комбинированного воздействия света и ультразвука. Образцы $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ были синтезированы методом самораспространяющегося растворного горения с последующим кратковременным отжигом при 1000 °С. По данным рентгенофазового анализа и ритвельдовского уточнения установлено формирование однофазной структуры магнитоплюмбита (P63/mmc) со средним размером кристаллитов ~60 нм. Мёссбауэровская спектроскопия подтвердила наличие пяти кристаллографически неэквивалентных позиций Fe^{3+} без признаков вторичных фаз.

Оптические исследования показали прямую ширину запрещённой зоны ~2.02 эВ и умеренную степень структурно-электронного беспорядка (энергия Урбаха ~0.16 эВ). Магнитные измерения выявили выраженные ферримагнитные свойства с коэрцитивной силой ~3.8 кЭ и высокой магнитокристаллической анизотропией.

Каталитическая активность $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ была исследована в процессах фото-, соно- и сонофотокаталитической деградации метиленового синего. Установлено, что комбинированное воздействие ультразвука и света приводит к выраженному синергетическому эффекту: степень деградации достигает ~92 % за 60 мин, а кажущаяся константа скорости возрастает до 0.0397 мин⁻¹, существенно превосходя значения для индивидуальных фото- и сонокаталитических режимов. Эксперименты с ловушками активных частиц показали доминирующую роль дырок и гидроксильных радикалов при заметном участии электрон-индуцированных восстановительных процессов.

Повышенная эффективность сонофотокатализа обусловлена совокупным действием кавитационных эффектов, магнитострикционных колебаний и пьезоэлектрически-подобных деформаций FeO_5 -бипирамид, приводящих к локальному изгибу энергетических зон и улучшенному разделению зарядов. Полученные результаты демонстрируют, что $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ является не пассивным фотокатализатором, а физически активируемой многофункциональной системой, перспективной для разработки магнитно-управляемых сонофотокаталитических технологий очистки воды [1].

ПЛ-7

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ), проект № 22-73-10091-П.

Литература:

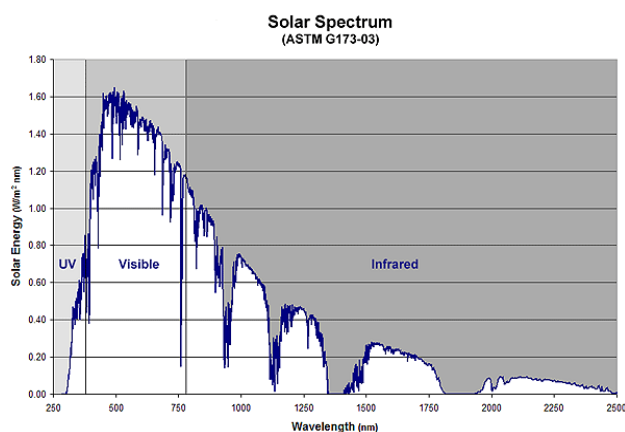
[1] Alikhanov N.M., Rabadanova A.A., Magomedova A.G., Abdulkerimov M.A., Gyulakhmedov R.K., Shuaibov A.O., Selimov D.A., Sobola D.S., Ramazanov Sh.M., Abdulvakhidov K.M., Kubrin S.V., Orudzhev F.F. // *Surfaces and Interfaces*. 2026. Vol. 81. Article 108404. DOI: 10.1016/j.surfin.2025.108404.

Гетероструктурные фотоактивные материалы для фотохимического преобразования солнечной энергии

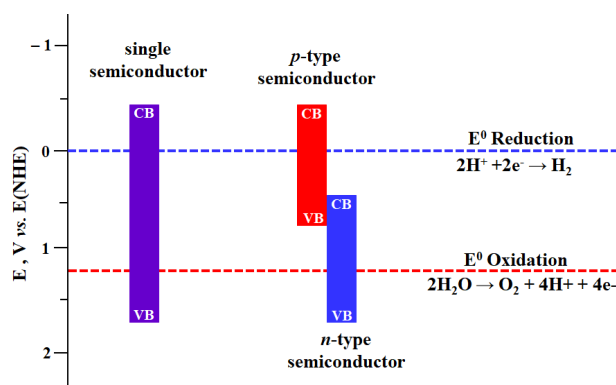
Емелин А.В., Рудакова А.В., Бакиев Т.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
 alexei.emeline@spbu.ru

Фотохимическое преобразование солнечной энергии является потенциально перспективной природоподобной технологией для развития альтернативной децентрализованной энергетики. Целевым продуктом такого преобразования является, так называемое, «солнечное топливо» - водород, как продукт разложения воды или органические продукты восстановления углекислого газа (метан, метанол, формальдегид и др.). Другими активно развиваемыми направлениями преобразования солнечной энергии являются технологии создания самоочищающихся функциональных покрытий и гетерогенный фотокатализ, направленный на решение экологических проблем очистки воды и воздуха от различных загрязнений. Вместе с тем, основной проблемой развития этих технологий является создание фотоактивных материалов, способных эффективно преобразовывать видимый свет, составляющий значительную часть спектра солнечного излучения у поверхности Земли (Рис. 1а).



a)



b)

Рис. 1. а) Спектр солнечного излучения у поверхности Земли; б) энергетическая диаграмма положения электронных зон для монокомпонентного идеального фотокатализатора и комбинации узкозонных полупроводников для идеального двухкомпонентного гетероструктурного фотокатализатора.

Одним из перспективных подходов для решения этой проблемы является формирование гетероструктурных материалов на основе узкозонных полупроводников, эффективно поглощающих видимый свет (Рис. 1б). Основным типом таких материалов являются гетероструктуры II типа (Рис. 1б). Отличительной особенностью гетероструктур этого типа является эффективное разделение заряда на гетеропереходе и возможность реализации Z-схемы фотовозбуждения и разделения зарядов.

В ходе презентации будут рассмотрены:

ПЛ-8

- i) базовые кинетические и термодинамические требования к фотоактивным материалам для эффективного фотохимического преобразования солнечной энергии
- ii) основные принципы формирования гетероструктурных фотоактивных материалов
- iii) особенности поведения гетероструктурных материалов в различных фотохимических процессах.

В качестве иллюстраций поведения гетероструктурных материалов в фотохимических процессах будут представлены экспериментальные результаты, демонстрирующие особенности применения полупроводниковых гетероструктур II типа в фотоэлектрохимических системах и в функциональных покрытиях.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке мега-гранта Правительства РФ (№ 14.Z50.31.0016), гранта РНФ (№ 22-13-00155) и в рамках программы стран БРИКС (соглашение №075-15-2022-1223).

ПЛ-9

Селективный фото-/фотоэлектрокатализ: фокус на переработку биовозобновляемого сырья

Водянкина О.В.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
vodyankina_o@mail.ru*

Возможность получения ценных продуктов с высокой селективностью всегда привлекает внимание, особенно если сложный процесс превращения субстрата можно реализовать в «мягких» условиях. Чем же придется «заплатить» за столь привлекательные возможности с точки зрения энергии? В последнее время все больше развиваются химические процессы, реализуемые под действием не только внешнего электромагнитного излучения, но и с помощью наложенного внешнего потенциала. Здесь явно просматривается возможность приближенной к промышленности реализации с учетом повышенной производительности таких процессов относительно фотохимических реакций только под воздействием фотостимулирования.

В лекции будут представлен анализ современных подходов к созданию эффективных каталитических систем, обеспечивающих повышенную селективность процесса в заданном направлении превращения в режиме фото- и фотоэлектрокатализа. В качестве объектов для обсуждения выбраны реакции, связанные с окислительными превращениями молекул-платформ, получаемых в результате переработки биовозобновляемого сырья. Речь идет о глицерине – побочном продукте переработки биомассы микроводорослей, а также о продукте дегидратации глюкозы – 5-гидрокси-метилфурфурале.

На примере реакции каскадного селективного окисления 5-гидрокси-метилфурфурала в ценные продукты будет представлен анализ существующих подходов в области фотокатализа с использованием фотокаталитических систем различной природы, включая композитные катализаторы на основе TiO_2 , силикатов висмута и др. Возможности управления селективностью сложных окислительных процессов в условиях фото- или фотоэлектрокатализа будут обсуждены на примере каскадного превращения глицерина в глицеральдегид или гидроксиацетон или молочную кислоту в присутствии фотокаталитических систем различного состава.

ПЛ-10

Реакции с участием гидридов переходных металлов: от традиционного катализа к фотоактивации

Белкова Н.В.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия
nataliabelk@ineos.ac.ru

Реакционная способность гидридных комплексов переходных металлов определяется тремя возможными путями разрыва связи М–Н: гомолитическим разрывом с образованием водородного радикала (H^\bullet) и гетеролитическим разрывом с образованием протона (H^+) или гидрид-иона (H^-) (Схема 1) [1]. Процессы переноса протона (H^+) или гидрид-иона (H^-) являются ключевыми стадиями в огромном количестве каталитических и стехиометрических превращений, включая (де)гидрирование, гидрофункционализацию, изомеризацию олефинов, гидроформилирование, электрохимическое образование H_2 , восстановление CO_2 . Ключевыми интермедиатами этих каталитических процессов, включающих активацию или выделение водорода, перенос протона (H^+) или гидрид-иона (H^-), являются гидриды переходных металлов и элементов главных групп [1-3]. В докладе будут рассмотрены механистические особенности и роль нековалентных взаимодействий в модельных реакциях переноса протона (H^+) или гидрид-иона (H^-), механизмы кооперативной активации H_2 , дегидрирования жидких органических носителей водорода [4,5] и гидрофункционализации кратных связей [6, 7], протекающие в обычном режиме термической активации, а также эффект фотовозбуждения на эти процессы.

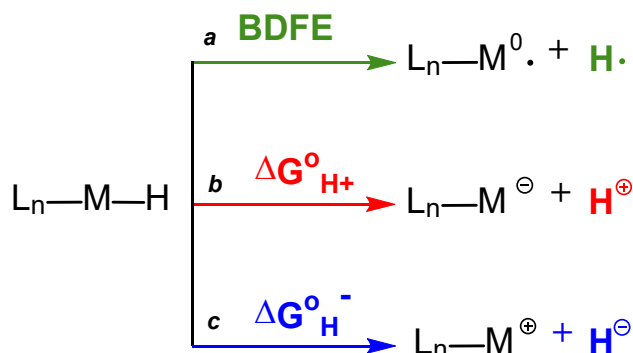


Схема 1. Возможные пути разрыва связи М–Н и их термодинамические характеристики.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 25-13-00517.

Литература:

- [1] Belkova N.V., Filippov O.A., Osipova E.S. *et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 438. 213799
- [2] Alig L., Fritz M., Schneider S. // *Chem. Rev.* 2019. V. 119. P. 2681.
- [3] Crabtree R.H. // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 9228.
- [4] Osipova E.S., Sedlova D.V., Gutsul E.I. *et al.* // *Organometallics* 2023. V. 42. P. 2651.
- [5] Osipova E.S., Gulyaeva E.S., Gutsul E.I. *et al.* // *Chem. Sci.* 2021. V. 12. P. 3682.
- [6] Sedlova D.V., Osipova E.S., Gutsul E.I. *et al.* // *Mendeleev Communications* 2024. V. 34. P. 192.
- [7] Kulikova V.A., Gutsul E.I., Filippov Oleg A. *et al.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2026. V. 96.
<https://doi.org/10.1134/S107036322560804X>

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Секция 1

Фундаментальные основы и новые материалы

УД-I-01 ÷ УД-I-12

Секция 2

Фотокатализ для альтернативной энергетики

УД-II-01 ÷ УД-II-09

Секция 3

**Механизмы и моделирование реакций, дизайн
реакторов, практическое применение**

УД-III-01 ÷ УД-III-05

Иерархические фотокаталитические материалы на основе металл-органического координационного полимера MIL-100(Fe) и диатомита для разложения фенола в воде

Мацкан П.А., Евдокимова Е.В., Мамонтов Г.В.
Томский государственный университет, Томск, Россия
GrigoriyMamontov@mail.ru

Фотокатализ находит всё более широкое применение в экологии, энергетике и других областях. Интенсивно развиваются различные подходы, направленные на повышение эффективности фотокатализаторов, в том числе формирование гетеропереходов различных типов (включая Z-схему и S-схему), использование благородных металлов в качестве сокатализаторов, управление морфологией частиц и т.д. Эти подходы направлены как на увеличение количества активных центров фотокатализаторов, так и эффективного разделения фотогенерируемых зарядов (электронов и дырок) для увеличения времени их жизни и, соответственно, вероятности участия в каталитических процессах. Вместе с тем, для дальнейшего увеличения эффективности фотокатализаторов могут быть использованы принципы, которые уже используются в наиболее эффективных фотокатализаторах – в объектах живой природы. Так, в частности, Z-схема, реализуемая в фотосинтезе, уже успешно находит своё применение при разработке синтетических фотокатализаторов. Другим полезным подходом живой природы является ярусная (иерархическая) организация растительного сообщества, в которой обеспечивается более эффективное использование воды, света и различных питательных веществ. При этом растения, испытывающие недостаток света, обычно имеют более тёмную окраску, что связано с повышенной концентрацией хлорофилла, то есть характеризуются увеличенной концентрацией фотокатализатора. Ещё одним способом увеличения эффективности фотокатализа в условиях недостатка света, реализуемым в частности в листьях лотоса [1], является иерархическая структура, которая позволяет использовать свет с большей эффективностью. Таким образом, использование биомиметического подхода, то есть использование принципов организации живой природы, в том числе создание иерархической структуры, является перспективным в области разработки новых высокоэффективных фотокатализаторов.

В нашей работе, в качестве основы для создания фотокатализаторов с иерархической структурой использован природный материал диатомит, представляющий собой осадочную породу, сформированную из оксиднокремниевых панцирей диатомовых водорослей. Диатомит характеризуется развитой пористой структурой, представленной главным образом широкими мезо- и макропорами. Одним из недостатков диатомита, ограничивающим его использование в катализе, является относительно высокое содержание примесей Fe (0,5 – 3 % масс.), что, однако, может быть использовано как достоинство. Предложен синтез Fe-содержащих катализаторов на основе диатомита для разложения фенола в водных растворах в присутствии пероксида водорода (процесс Фентона) [2]. Диатомит с содержанием Fe 1,81 % масс. подвергали гидротермальной обработке (160 °С, 12 ч) в присутствии

УД-1-01

тримезиновой кислоты, при этом происходило формирование металл-органического координационного полимера MIL-100(Fe) на поверхности диатомита. Удалось получить композит MIL-100(Fe)/диатомит с содержанием MIL-100(Fe) менее 1 % масс. и удельной поверхностью 39 м²/г (для исходного диатомита – 29 м²/г). При добавке HNO₃ в реакционную смесь для лучшего вымывания железа из структуры диатомита удалось развить удельную поверхность композита до 88 м²/г (содержание MIL-100(Fe) в композите около 3 % масс.). Для увеличения содержания MIL-100(Fe) в композитах в реакционную смесь либо на поверхность диатомита вводили дополнительное количество нитрата железа (III), выступающего в качестве предшественника Fe (рисунок 1). Этим подходом удалось получить MIL-100(Fe)/диатомит с содержанием MIL-100(Fe) 23 и 31 % масс. и удельной поверхностью 322 и 441 м²/г. Материалы характеризуются иерархической пористой структурой, представленной широкими мезо- и макропорами диатомита, в которых сформированы частицы MIL-100(Fe) с микропористой структурой.

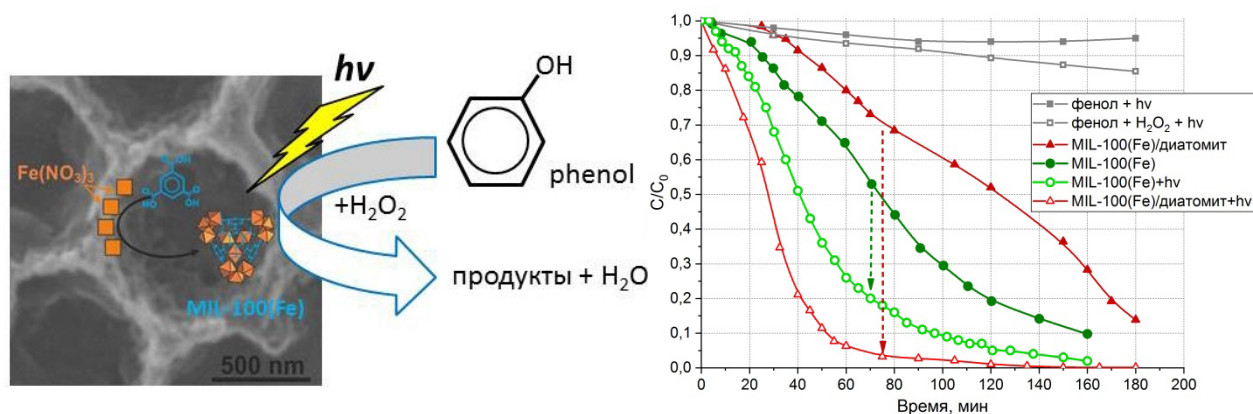


Рис. 1. Схема синтеза композитов MIL-100(Fe)/диатомит из предварительно введённого в диатомит предшественника железа, схема и каталитические данные разложения фенола в присутствии пероксида водорода в темноте и при дополнительном облучении светом

Показана высокая активность композитов MIL-100(Fe)/диатомит (рисунок 1) в разложении фенола в водных растворах в присутствии пероксида водорода (процесс Фентона), а также значительное увеличение активности при дополнительном облучении светом (фото-Фентон процесс) со спектром, близком к солнечному свету. Для образца массивного MIL-100(Fe) прирост активности при облучении светом оказался менее значительным, что указывает на то, что именно организация иерархической структуры MIL-100(Fe)/диатомит материала позволяет более эффективно использовать свет, а также снижать диффузионные затруднения как за счёт наличия широких транспортных пор, так и стабилизации MIL-100(Fe) в структуре диатомита в виде кристаллитов меньшего размера.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке программы стратегического развития Томского государственного университета «Приоритет 2030».

Литература:

- [1] Lee J., Yong K. // NPG Asia Mater. 2015. V.7. e201.
- [2] Matskan P.A., Evdokimova E.V., Mamontov G.V. // Kinetics and Catalysis. 2023. V. 64(4). P. 421–430.

УД-1-02 Грибов

Повышение фотоэлектрокаталитической активности окисления малых молекул под видимым светом для систем на основе SnO₂ путем использования различных синтетических подходов

Грибов Е.Н., Кузнецов А.Н., Кошевой Е.И., Михненко М.Д., Чесалов Ю.А., Четырин И.А.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
gribov@catalysis.ru

SnO₂ является хорошо известным широкозонным (3.8 эВ) полупроводником n-типа. Основным преимуществом оксида олова является его высокий потенциал валентной зоны, что способствует высокой активности в реакциях фотоокисления. Однако большая величина ширины запрещенной зоны не позволяет использовать видимый свет для проведения фотокаталитических реакций. В данной работе представлены результаты по использованию различных синтетических подходов для сдвига края поглощения в видимую область: синтез «дефектных» образцов путем легирования SnO₂ металлическим оловом [1], создание гетеропереходов Sn₃O₄/SnO₂ [2] и синтез твердых растворов SnO₂-TiO₂ [3].

«Дефектные» образцы с различным соотношением Sn(0)/Sn(IV) синтезированы в соответствии с работой [1] гидротермальным методом при 120 °С в течение 18 часов с использованием SnCl₄ и порошка металлического олова. Гетероструктуры Sn₃O₄/SnO₂ синтезированы в соответствии с работой [4] гидротермальным методом при температуре 180 °С в течение 12 часов. Твердые растворы SnO₂-TiO₂ синтезировали в соответствии с работой [3] с использованием хлорида олова (IV) и изопропоксида титана в растворе этанола. Сольвотермический синтез проводили при 180°С в течение 12 часов с различными мольными соотношениями Sn/Ti. По это же методике получены чистые образцы TiO₂ и SnO₂. Структуры образцов подтверждены методами РФА и спектроскопии КР, ширина запрещенной зоны определена методом спектроскопии диффузного отражения. Поверхностные свойства исследованы методом РФЭС. Величины потенциала зоны проводимости для полученных образцов определяли 4-мя независимыми методами, включающими в себя методы Мотта-Шоттки (МШ), прерывистого освещения (ПО), измерения потенциала разомкнутой цепи в зависимости от интенсивности облучения (ПРЦ) и метод Гартнера-Батлера (ГБ). Полученные системы исследованы в реакциях фотоэлектроокисления малых органических молекул (метанол, ацетон, глицерин, HCOOH) под видимым (λ=450 нм) и ультрафиолетовым (λ=370 нм) светом.

Показано, что добавка металлического олова при синтезе дефектных образцов приводит к появлению поглощения в видимой области с длинами волн 300-500 нм и снижению ширины запрещенной зоны для непрямых переходов с 3.6 до 3.37 эВ. Потенциалы зоны проводимости (E_{зп}) не зависят от добавок олова и лежат в диапазоне -0.07 – -0.14 В отн. ОВЭ. С увеличением содержания металлического олова при синтезе наблюдается рост фототока окисления этанола с 0.3 до 1.6 мкА/см², что связано с уменьшением ширины запрещенной зоны и с увеличением поглощения в видимой области.

УД-1-02 Грибов

Для гетероструктур $\text{SnO}_2/\text{Sn}_3\text{O}_4$ показано, что использование набора фотоэлектрохимических методов позволяет более детально исследовать структуру зоны проводимости. Показано, что наличие фазы SnO_2 приводит к росту/падению фототоков окисления при облучении ультрафиолетовым/видимым светом. В видимом свете образец Sn_3O_4 проявлял высокую активность в фотоэлектроокислении ацетона (1.7 мкА/см^2) и муравьиной кислоты (1.4 мкА/см^2), тогда как образцы $\text{Sn}_3\text{O}_4/\text{SnO}_2$ проявляли заметную активность только в окислении муравьиной кислоты ($0.3 - 0.4 \text{ мкА/см}^2$).

Для образцов $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ при переходе от SnO_2 к TiO_2 наблюдается сдвиг поглощения в видимую область (400-500 нм), равномерный рост ширины запрещенной зоны и равномерное снижение $E_{\text{зп}}$ с -0.18 В отн. ОВЭ (SnO_2) до -0.32 В отн. ОВЭ (для TiO_2). С увеличением содержания олова при облучении УФ светом фототоки электроокисления органических субстратов падают, тогда как при облучении синим светом наблюдается максимум фототока окисления всех субстратов для образца с поверхностным содержанием олова 50 ат. %, что может быть связано с более высоким поглощением света при 450 нм для данного образца, по сравнению с другими образцами. Сравнение субстратов показывает, что фототоки окисления при облучении УФ светом падают в ряду $\text{НСООН} > \text{глицерин} > \text{метанол} > \text{ацетон} > \text{электролит}$ во всем диапазоне содержания SnO_2 . При облучении синим светом наблюдается похожий ряд $\text{НСООН} > \text{глицерин} > \text{метанол} = \text{ацетон} = \text{электролит}$. Максимальные значения фототока наблюдались при окислении НСООН и составили 850 мкА/см^2 для TiO_2 при облучении УФ светом и 0.16 мкА/см^2 для образца с поверхностным содержанием олова 50 ат. % при облучении видимым светом.

Анализ применения 4-х фотоэлектрохимических методов для определения $E_{\text{зп}}$ различных оксидных систем показал, что метод ПО применим для всех однофазных систем и гетеропереходов, однако не применим для твердых растворов. Метод ПРЦ в присутствии жертвенного агента также применим и должен использоваться как вспомогательный метод. В отсутствие жертвенного агента данный метод может определять потенциалы дефектных уровней, на которых происходит рекомбинация зарядов, что является важным для характеристики материалов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ИК СО РАН, проект FWUR-2024-0036), Российского научного фонда (грант № 22-23-20208) и Новосибирской области (соглашение № р-21 от 06.04.2022).

Литература:

- [1] Fan, C.M., Peng, Y., Zhu, Q., Lin, L., Wang, R.X., Xu, A.W. // J. Phys. Chem. C. 2013. Vol. 117. P. 24157-24166.
- [2] Manikandan, M., Tanabe, T., Li, P., Ueda, S., Ramesh, G.V., Kodiyath, R., Wang, J., Hara, T., Dakshanamoorthy, A., Ishihara, S., Ariga, K., Ye, J., Umezawa, N., Abe, H. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. Vol. 6. P. 3790-3793.
- [3] Tian, Q., Wei, W., Dai, J., Sun, Q., Zhuang, J., Zheng, Y., Liu, P., Fan, M., Chen, L. // Appl. Catal. B Environ. 2019. Vol. 244. No. P. 45-55.
- [4] Yang, R.Q., Liang, N., Chen, X.Y., Wang, L.W., Song, G.X., Ji, Y.C., Ren, N., Lü, Y.W., Zhang, J., Yu, X. // Int. J. Miner. Metall. Mater. 2021. Vol. 28. No. 1. P. 150-159.

Многофункциональные эмульсии Пикеринга на основе допированных наночастиц SnO₂ для одновременной фотокаталитической и адсорбционной очистки воды

Косырев Д.А., Агапов И.В., Маркарян А.А., Скрипкин Е.В., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Подурец А.А., Осмоловская О.М.
Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
ivann.agapovv@gmail.com

Проблема загрязнения водных экосистем органическими красителями и нефтепродуктами требует разработки эффективных методов очистки. Перспективным решением является фотокатализ с использованием наночастиц SnO₂, основанный на разложении органических соединений под действием света. Однако очистка многокомпонентных стоков остается сложной задачей. Для её решения необходимы новые фотокаталитические системы, обеспечивающие одновременное удаление красителей и нефтепродуктов из водных сред. Данная работа посвящена разработке многофункциональных материалов для очистки сточных вод на основе эмульсий Пикеринга.

Серия допированных ионами Fe²⁺, Ni²⁺ и Co²⁺ наночастиц диоксида олова была получена методом соосаждения. Наночастицы были характеризованы с использованием комплекса методов (РФА, ИК, ПЭМ, БЭТ, РФЭС, КР-спектроскопии). Полученные образцы имеют сферическую форму диаметром менее 5 нм с кристаллической структурой рутила. Поверхность образцов была модифицирована жирной кислотой для получения частично гидрофобизированных наночастиц, которые далее использовали как стабилизаторы эмульсий. С использованием оригинального расчетного подхода были установлены положения допантов в кристаллической решетке диоксида олова, рассчитаны и верифицированы зонные структуры и плотности электронных состояний, определено оптимальное положение модификатора на поверхности наночастиц SnO₂.

Комплексное исследование фотокаталитических свойств полученных материалов, было выполнено с использованием красителя метиленового голубого в присутствии дизельного топлива под лампой видимого излучения. Наибольшую эффективность продемонстрировали эмульсии на основе модифицированных наночастиц Fe-SnO₂, показавшие практически полное разложение красителя за 30 минут. Установлено, что модификация кислотой способствует формированию стабильных эмульсий и усиливает адсорбцию загрязнителей на поверхности катализатора, а также обеспечивает одновременное удаление как гидрофильных (краситель), так и гидрофобных (дизельное топливо) загрязнителей.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 25-73-00197. Исследования были проведены на базе ресурсных центров «Магнитно-резонансные методы исследования», «Нанофотоника», «Вычислительный центр», «Инновационные технологии композитных материалов», «Методы анализа состава и вещества», «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности», «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники» Научного парка СПбГУ

Нанокompозитные фотокатализаторы на основе слоистых перовскитоподобных оксидов и слоистых двойных гидроксидов

Силуков О.И., Курносенко С.А., Минич Я.А., Зверева И.А.
Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
oleg.silyukov@spbu.ru

Ионообменные слоистые перовскитоподобные оксиды представляют один из перспективных классов гетерогенных фотокатализаторов для процессов получения экологически чистого водородного топлива. Практически значимые фотокаталитические свойства данных соединений обусловлены, с одной стороны, уникальной структурой перовскитного блока, обеспечивающей эффективное разделение фотогенерированных носителей заряда, а с другой – наличием химически активного межслоевого пространства, рассматриваемого как дополнительная реакционная зона в фотокаталитических реакциях наряду с внешней поверхностью. Другим немаловажным аспектом является возможность физико-химического расщепления протонированных форм слоистых перовскитоподобных оксидов на нанослои, что открывает возможность к кратному увеличению площади активной поверхности для гетерогенного катализа, а также возможность получения нанокompозитных материалов на их основе.

В докладе представлены результаты выполнения работ по проекту РФ «Создание наноструктурированных фотокатализаторов методом электростатической самосборки нанослоев, полученных эксфолиацией слоистых перовскитоподобных оксидов и слоистых двойных гидроксидов». Рис.1 В результате выполнения проекта были успешно получены и охарактеризованы щелочные формы слоистых перовскитоподобных ниобатов и танталатов ($AB_2Nb_3O_{10}$, $AB_2Ta_3O_{10}$, $A = K, Rb, Cs$, $B = Ca, Sr, Pb$) и титанатов ($ALnTiO_4$, $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$, $A = Na, K, Ln = La, Nd$), получены протонированные формы $HNb_2Nb_3O_{10}$, $HLnTiO_4$ и $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$, а также соответствующие органо-неорганические производные. Методами соосаждения и гидротермального синтеза были получены СДГ следующих катионных составов $NiAl$ -, $NiCr$ -, $NiFe$ -, $CoAl$ - и $ZnCr$, а также их органо-неорганические производные с анионами органических кислот. Также была проведена оптимизация методики гидротермального синтеза указанных СДГ для получения максимально чистых по фазовому составу и кристаллических продуктов. Полученные образцы были охарактеризованы методами РФА, АЭС-ИСП, EDX, рамановской спектроскопии, СНN-анализа и термогравиметрии. Была изучена фотокаталитическая активность полученных соединений в реакциях генерации водорода из воды и водных растворов метанола под ближним ультрафиолетовым и видимым облучением. Также было изучено влияние модификации образцов *in situ* наночастицами платины как сокатализатора на фотокаталитическую активность. Все полученные образцы фотокатализаторов оксидов и СДГ были охарактеризованы с точки зрения морфологии и размеров частиц методом электронной микроскопии, была измерена удельная площадь поверхности образцов методом БЭТ и определена область собственного поглощения образцов методом спектроскопии диффузного отражения. Была изучена возможность эксфолиации полученных производных СППО и СДГ в водно-органических диспергирующих средах, в частности водных растворах *n*-метил-2-пирролидона, ацетонитрила, диметилформамида, диметилсульфоксида, изопропилового спирта, формамида и тетрагидрофурана. В результате был получен и охарактеризован ряд устойчивых суспензий оксидов и СДГ в водных диспергирующих средах и объемных гелей в неполярных диспергирующих средах. Суспензии оксидных и гидроксидных нанослоев были исследованы методами динамического светорассеяния и спектрофотометрии, были построены спектрофотометрические градуировочные зависимости для экспрессного контроля концентрации нанослоев всех

УД-1-04

исследуемых объектов, а также изучена агрегативно-седиментационная устойчивость указанных суспензий при изменении pH среды. Также были изучены области собственного светопоглощения, морфология и удельная площадь поверхности пересобранных различными способами нанослоёв, рассмотрено влияние способа пересборки на данные характеристики. С целью сравнения с композитными пересобранными СППО/СДГ фотокатализаторами была исследована кинетика фотокаталитического выделения водорода из водных растворов метанола и чистой воды в присутствии оксидных и гидроксидных нанослоёв, а также композитов на их основе с наночастицами Pt как сокатализатора. Были рассчитаны скорости и кажущиеся квантовые эффективности реакций, а также проанализирована взаимосвязь фотокаталитической активности с физико-химическими свойствами образцов. В качестве исходных слоистых оксидов для получения нанослоёв и последующей сборки композитов были использованы протонированные слоистые перовскитоподобные титанаты $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($Ln = La, Nd$), ниобаты $HA_2Nb_3O_{10}$ ($A = Ca, Sr$), танталаты $HA_2Ta_3O_{10}$ ($A = Ca, Sr$), а также не относящиеся к перовскитоподобным соединениям слоистые ниобаты $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ ($x = 1, 2, 4$), а в качестве исходных слоистых двойных гидроксидов – гидроксоалюминаты магния (MgAl-СДГ), никеля (NiAl-СДГ) и кобальта (CoAl-СДГ). В результате методом электростатической самосборки в среде вода-ИПС удалось успешно получить ряд образцов композитных фотокатализаторов, провести их физико-химическую характеристику широким набором методов, а также протестировать фотокаталитическую активность в различных условиях проведения фотокаталитического эксперимента. Наиболее важным как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения стало проявление композитными фотокатализаторами активности под чисто видимым светом ($\lambda = 425 \text{ нм}$).

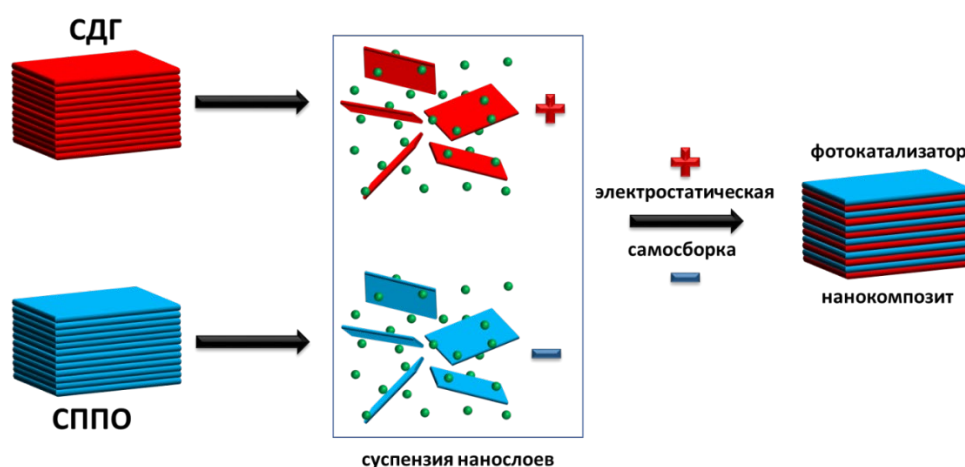


Рис.1 Схема получения фотокатализаторов методом электростатической самосборки

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-73-10110-П. Авторы благодарят Научный парк СПбГУ за предоставленную возможность использования приборной базы ресурсных центров «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Методы анализа состава вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Нанотехнологии», «Физические методы исследования поверхности», «Диагностика функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники», «Инновационные технологии композитных наноматериалов».

Фотоактивные самоочищающиеся материалы с покрытием на основе нанокристаллического диоксида титана

Соловьева М.И.¹, Степанов Г.А.², Морозова В.В.², Козлов Д.В.¹, Селищев Д.С.¹

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН,

Новосибирск, Россия

smi@catalysis.ru

На сегодняшний день загрязненность атмосферного воздуха остается одной из важных проблем человечества. Загрязнители воздуха можно разделить на механические, химические и биологические. В последние годы большое внимание уделяется третьей группе, поскольку в нее входят опасные бактерии и вирусы, которые способны вызывать тяжелые заболевания у людей. Они также постепенно попадают из воздуха на поверхности разных материалов, где могут сохранять свою инфекционную способность в течение длительного времени, поэтому для снижения возможной передачи таких возбудителей людям необходимо создать материалы, способные самостоятельно очищать собственную поверхность от таких загрязнений. Для этого разрабатывают разные самоочищающиеся покрытия, например краски, и материалы, такие как стекла и ткани. Одним из перспективных путей получения таких материалов является модифицирование их поверхности фотокатализаторами, например диоксидом титана, который под действием света способен не только разрушать биологические объекты, но и окислять вредные химические вещества. Однако в данной области есть ряд проблем, препятствующих промышленному производству таких материалов.

Первая проблема связана со сложностью получения материалов с высокой фотокаталитической активностью и достаточной адгезией частиц фотокатализатора к поверхности носителей из-за возможности использования только низкотемпературных методов синтеза для сохранения целостности и свойств используемого материала. Для получения таких материалов используют разные подходы, каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки. В рамках решения данного вопроса была разработана методика получения устойчивого к стирке и длительному хранению покрытия на основе TiO_2 , в которой материал пропитывали в суспензии фотокатализатора с последующей сушкой и отмывкой в воде [1]. Нанокристаллический TiO_2 обеспечивал быструю скорость очищения поверхности материалов от загрязнителей, а неорганическое связующее на основе соединений титана или кремния способствовало надежной фиксации частиц фотокатализатора на поверхности [1,2]. Оптимизация параметров синтеза, таких как концентрация TiO_2 и связующего, количество слоев нанесения и др., позволила получить устойчивые покрытия на поверхности тканей разного состава, а также стекла, пластика и металла, при этом простота разработанного метода помогает преодолеть проблемы масштабирования производства [3].

Вторая проблема вызвана низкой эффективностью использования солнечного света частицами TiO_2 , которые способны поглощать излучения только УФ-А диапазона, доля которого в солнечном свете не превышает 5%. Для решения данной проблемы TiO_2

УД-1-05

модифицируют разными методами, такими как сенсбилизация красителем, комбинация с узкозонными полупроводниками, допирование металлами и неметаллами. С целью преодоления данного ограничения в качестве фотокатализатора использовали азот-допированный диоксид титана, который получали путем осаждения метатитановой кислоты в присутствии аммиака с последующим прокаливанием при 450 °С. Это привело к увеличению поглощения образцов в области видимого света и позволило окислять молекулы химических веществ на поверхности материала без снижения эффективности процесса в течение длительного времени [4].

Еще одним важным вопросом является исследование возможности удаления с поверхности таких материалов загрязнителей разной природы и увеличение эффективности их очистки. Классическими процессами для исследования самоочищающихся свойств материалов является обесцвечивание растворов или пятен красителей и инактивация клеток бактерий и грибов. В данной работе для комплексного исследования функциональных свойств материалов изучали возможность разрушения химических соединений и биологических объектов на их поверхности. С использованием проточного реактора была показана возможность перманентного снижения концентрации ацетона путем его полного окисления до CO₂ и воды под действием света [1]. Кроме того, было продемонстрировано быстрое удаление паров диэтилсульфида с последующим его полным окислением в нескольких последовательных циклах тестирования [1]. Доказана эффективность разрушения нуклеиновых кислот разного состава и длины на поверхности таких материалов, а также установлен механизм воздействия TiO₂ на структуру молекул под действием света [2]. При исследовании инактивации РНК-содержащего вируса гриппа А подтверждено последовательное разрушение его внешних структур и генетического материала [5]. На примере ДНК-содержащего бактериофага PA136 доказано, что дополнительная модификация покрытий соединениями меди способствует усилению их противомикробных свойств, а в случае гриба *Candida albicans* была подтверждена возможность материалов инактивировать организмы, устойчивые к неблагоприятным воздействиям среды [4].

Таким образом, разработана простая методика получения фотоактивных самоочищающихся материалов, способных к эффективному очищению собственной поверхности под действием УФ-излучения и видимого света, что позволит в ближайшем будущем совершить качественный рывок в обеспечении безопасности человека.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0036).

Литература:

- [1] Solovyeva M. et al. // Chemical Engineering Journal. 2020. Vol. 388. P. 124167.
- [2] Solovyeva M. et al. // International Journal of Biological Macromolecules. 2025. Vol.318. P. 145089:1-13.
- [3] Патенты РФ №2793180 и №2799427, 2023.
- [4] Solovyeva M. et al. // International Journal of Molecular Sciences. 2025. Vol.26. 7550:1-22.
- [5] Selishchev D. et al. // Catalysts. 2022. Vol. 12, № 11.

Получение и фотокаталитические свойства рутенийсодержащего диоксида титана

Садовников А.А., Родригез Пинеда Р.А., Наранов Е.Р.
 ИНХС РАН им. А.В. Топчиева, Москва, Россия
 sadovnikov@ips.ac.ru

В недавних работах сообщается о том, что наночастицы Ru на поверхности TiO_2 приводят к увеличению активности фотокатализаторов, и демонстрируют фотокаталитическую активность при облучении УФ и видимым светом в реакциях разложения водного раствора органического красителя (метилового оранжевого), а также в реакции газофазного селективного окисления бензилового спирта [1]. Частицы металла меньшего размера имеют большую удельную поверхность и большее количество активных центров, что обеспечивает их более высокую активность. Однако для частиц небольшого размера присуща тенденция к агрегации с последующей дезактивацией. Таким образом, целью работы было получение фотокатализаторов с малым размером частиц рутения на поверхности диоксида титана.

Фотокатализаторы были получены путем нанесения из газовой фазы, смешивая при комнатной температуре в течение 30 мин трирутений додекарбонил с TiO_2 в ступке без использования растворителей. Затем полученная смесь медленно нагревалась в сосуде Шлёнка под вакуумом до 180°C в течение 1 часа и методом гидролиза рутенийсилоксанового олигомера в присутствии диоксида титана.

Проведен физико-химический анализ полученных образцов фотокатализаторов, а также исследована фотокаталитическая активность в реакции разложения красителя фиолетового кристаллического с использованием спектрофотометра Ocean Optics QE65000 и дейтерий-галогеновой лампы Ocean Optics HPH-2000.

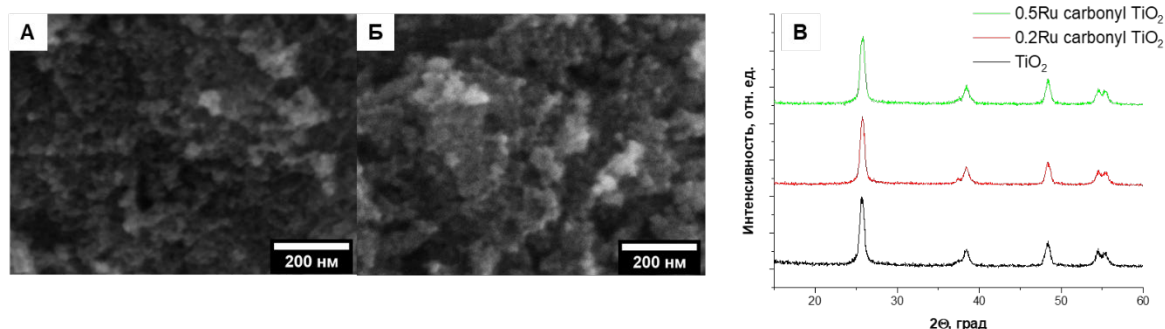


Рис. 1. РЭМ-изображения образцов а – 0.2%Ru carb TiO_2 , б – 0.5%Ru carb TiO_2 , в - дифрактограммы образцов фотокатализаторов с использованием трирутений додекарбонила

По данным фотокаталитических исследований наблюдали, что рутенийсодержащие фотокатализаторы превосходят в разложении коммерческий фотокатализатор Hombikat UV100. Также стоит отметить, что наибольшую активность показал образец 0.5%Ru/ TiO_2 , в то время как дальнейшее увеличение концентрации металла не приводит к увеличению фотокаталитической активности.

УД-1-06

Таблица 1. Свойства полученных образцов диоксида титана.

	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Содержание Ru, масс. %	$E_g, \text{ эВ}$	ФКА, %/мин
Hombikat UV100	310	-	3,20	0,46
TiO ₂	225	-	3,21	0,49
0.1%Ru/TiO ₂	264	0,09±0,04	3,14	0,59
0.5%Ru/TiO ₂	305	0,47±0,05	2,91	0,70
1.0%Ru/TiO ₂	321	0,92±0,06	2,82	0,64
0.2%Ru carb TiO ₂	212	0,18±0,04	3,1	0,48
0.5%Ru carb TiO ₂	220	0,44±0,03	2,8	0,56

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 25-79-10347.

Литература:

[1] Tian, J. et al. //Ceramics International. 2016. V. 42. 1611–1617.

Разработка фотокатализаторов на основе $\text{TiO}_2\text{-N}$ для окисления бензола в газовой фазе под действием синего излучения

Морозова М.Е.^{1,2}, Польских Д.А.¹, Люлюкин М.Н.¹, Селищев Д.С.¹

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский национальный исследовательский государственный университет (НГУ),
Новосибирск, Россия

m.morozova4@catalysis.ru

Развитие и внедрение технологий, использующих энергию излучения оптического диапазона, способствует решению задач энергетики, экологии и химического синтеза. В частности, уже сейчас для обеззараживания воздуха в помещениях различного назначения используются фотокаталитические системы с фильтрами, содержащими диоксид титана (TiO_2). Основным используемым в них процессом, обеспечивающим поддержание качества воздуха, является окислительная деструкция летучих молекулярных примесей. Она протекает на поверхности катализатора, где при поглощении кванта света возникают высоко реакционноспособные частицы, которые участвуют в превращении адсорбированных молекул в безопасные углекислый газ и воду.

Среди ароматических летучих органических соединениях (бензол, толуол, ксилол) наибольший интерес к исследованию представляет окисление бензола. Он выделяется самым низким значением предельно допустимой концентрации – потенциально обладает самой высокой опасностью; поэтому процесс его удаления из газовой фазы должен протекать максимально быстро как за счёт сорбции, так и разрушения/окисления. Однако традиционно используемый TiO_2 не удовлетворяет данным требованиям – процесс осложнён низкой адсорбцией бензола и образованием углеродсодержащих отложений [1], промежуточных продуктов окисления, которые накапливаются на его поверхности в процессе функционирования фотокатализатора и блокируют доступ веществ и света к катализатору.

Однако TiO_2 обладает рядом собственных недостатков. В частности, минимальная энергия, которая необходима для возбуждения в структуре TiO_2 электрон-дырочной пары, находится в диапазоне УФ-А излучения, доля которого в солнечном спектре достаточно мала (5 %). Для повышения эффективности использования солнечного излучения в фотокаталитических процессах используются различные подходы по усилению поглощения света материалами, одним из которых является добавление примесных атомов в кристаллическую структуру. В случае такого допирования TiO_2 поглощение квантов с меньшей энергией обеспечивается дефектами, сформировавшими дополнительные энергетические уровни внутри его запрещённой зоны. Таким образом азот-допированный диоксид титана ($\text{TiO}_2\text{-N}$) способен поглощать свет видимого диапазона излучения (в синей области) и способен проводить окисление бензола. Тем не менее, проблемы, связанные с падением активности и вызванные низкой адсорбцией и накоплением отложений, остаются нерешёнными даже при таком допировании диоксида титана.

УД-1-07

При исследовании устойчивости системы к изменению количества бензола было обнаружено, что рост концентрации паров приводит к стремительному падению скорости процесса окисления и под УФ- и под видимым светом. Поэтому возникает необходимость модифицирования поверхности данного материала именно для контроля над накоплением таких отложений под действием видимого излучения. В его основе лежит улучшение транспорта фотогенерированных зарядов между фотокатализатором и окисляемым субстратом и регулирования их расходования. Его можно добиться путём нанесения частиц металлов или создания многокомпонентных полупроводниковых систем с гетеропереходом. Ранее в работе, связанной с исследованием системы $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2\text{-N}$, было показано, что гидротермальное нанесение малых количеств предшественников ванадата висмута приводит к образованию отдельных кластеров частиц с высокой дисперсностью [2]. Среди них именно частицы ванадия внесли значительный вклад в увеличение не только скорости окисления бензола под синим излучением относительно таковой для $\text{TiO}_2\text{-N}$, но и её устойчивости к изменению концентрации бензола. Однако природа наблюдаемых эффектов, а также возможности данной системы ещё не до конца изучены. Таким образом, данная работа направлена на получение систем, состоящих из диоксида титана, модифицированного добавками азота и/или ванадия, и изучение их фотокаталитических свойств в окислении паров бензола под действием излучения синего диапазона.

В ходе работы для нанесения частиц ванадия использовалась методика гидротермального синтеза, в ходе которой суспензия $\text{TiO}_2\text{-N}$ с метаванадатом аммония (NH_4VO_3), выступавшего в качестве предшественника частиц ванадия, выдерживалась при $190\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 часов. Также с применением золь-гель метода были получены линейки образцов, в которых добавление ванадия осуществлялось совместно с формированием TiO_2 . Комплексное исследование материалов набором физико-химических методов, таких как РФА, РФЭС, УФ-Вид СДО, ПЭМ, а также фотоэлектрохимических методов (измерение фототока, определение потенциала плоской зоны) позволило сделать выводы о взаимосвязи структуры композитного материала с проявляемыми свойствами. Показано, что этапом, условия проведения которого критически сказываются на свойствах «содопированного» азотом и ванадием TiO_2 , является прокаливание. Однако для подавления накопления отложений и ослабления их влияния на процесс окисления бензола необходимо нанесение малых количеств модифицирующего компонента в гидротермальных условиях.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН, проект FWUR-2024-0036.

Литература:

- [1] Einaga H., Futamura S., Ibusuki T. // Applied Catalysis B: Environmental. 2002. Т. 38, С. 215–225.
- [2] Морозова М.Е., Соловьева М.И., Польских Д.А., Просвирин И.П., Черепанова С.В., Селищев Д.С., Козлов Д.В., Люлюкин М.Н. // Журнал структурной химии. 2025. Т. 66, С. 139545

Исследование пьезофотокаталитических свойств сложного перовскитоподобного оксида CsBiNb₂O₇

Черняев А.С., Курносенко С.А., Журавлев И.А., Зверева И.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
st135278@student.spbu.ru

В настоящее время возрос интерес к соединениям, перспективным для пьезофотокатализа – фотокатализа, усиленного механическим воздействием, например ультразвуком [1,2]. В круг соединений, проявляющих пьезофотокаталитические свойства, входят соединения со структурой перовскита или перовскитоподобные слоистые фазы Ауривиллиуса, содержащие катионы Bi(III). Необходимым условием является нецентросимметричный тип структуры и, как следствие, проявление пьезоэлектрических свойств. В данном докладе речь пойдет о сложном слоистом оксиде CsBiNb₂O₇, относящемся к другому классу перовскитоподобных слоистых соединений – фазам Диона-Якобсона, который ранее не был исследован в роли пьезофотокатализатора, хотя для него обнаружены сегнетоэлектрические свойства [3].

Оксид CsBiNb₂O₇ был синтезирован твердофазным методом по керамической технологии из оксидов висмута и ниобия и карбоната цезия при температуре 1000° С за 24 часа при атмосферном давлении на воздухе.

Синтезированное вещество было охарактеризовано с помощью следующих методов: рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным спектральным анализом, оптическая спектроскопия диффузного отражения, рентгенофотоэлектронная спектроскопия. В результате исследованы структура, морфология, оптические и сорбционные свойства, важные для проявления фотокаталитической активности. Высокая сорбционная емкость исследуемых оксидов по отношению к красителю метиленовому синему (1.92·10⁻³ г/г) и диапазон собственного светопоглощения (λ < 368 нм) позволяют использовать его в фотокаталитических реакциях, индуцированных ультрафиолетовым излучением. Оксид CsBiNb₂O₇ испытан в роли фотокатализатора в реакциях генерации водорода из водно-спиртового раствора и пьезофотокатализатора в процессе окисления модельного загрязнителя (краситель метиленовый синий).

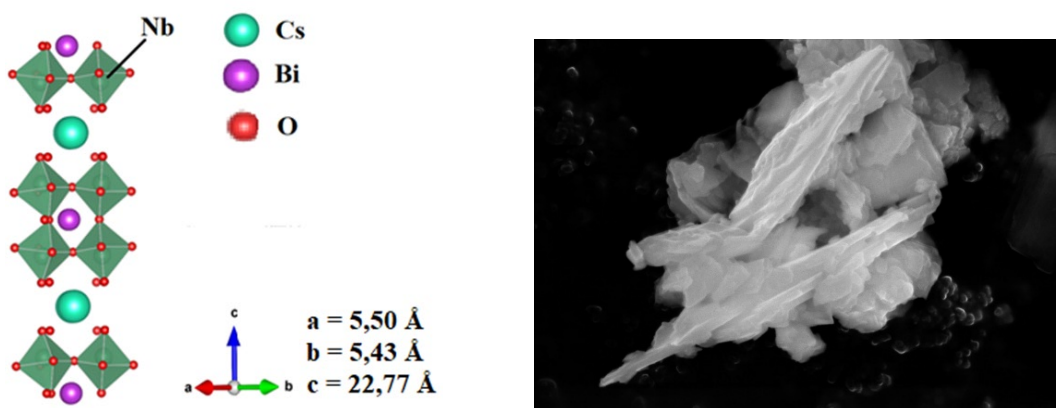


Рис. 1. Структура и СЭМ изображение синтезированного образца CsBiNb₂O₇

УД-1-08

На основе данных экспериментов сделаны выводы о возможности проявления пьезофотокаталитических свойств оксидом, принадлежащим классу фаз Диона-Якобсена, и об эффективности применения $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$ на практике в решении актуальных экологических задач, таких как разложение токсичных органических загрязнителей воды и генерация водорода из водно-органических растворов.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке РФФ, проект № 25-23-00145.

Литература:

- [1] Zheng H., Wang Y., Liu J., Yan K., Zhu K. // Applied Catalysis B: Environmental. 2024. V.341. Art. 123335. P. 3-4.
- [2] Orudzhev F.F., Magomedova A.G., Kurnosenko S.A., Beklemyshev V.E., Li W., Wang C., Zvereva I.A. // Molecules. 2025. V.30. №. 20. Art. 4136. P. 9-10.
- [3] Chen C., Huanpo N., Serban L., Markys C., Haixue Y., and Mike J.R. // Journal of Materials Chemistry C. 2015. V.3. P. 1.

Дизайн плазмон-активных микрофлюидных систем с использованием лазерной обработки

Горбунова А.¹, Коголев Д.А.¹, Гусельникова О.А.¹, Постников П.С.^{1,2}

1 – Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

2 – Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Россия
aag84@tpu.ru

Поверхностный плазмонный резонанс является перспективным инструментом современной химии, позволяющим инициировать реакции в мягких условиях при возбуждении низкоэнергетическими источниками света в видимом и инфракрасном диапазоне [1]. В последние годы особый интерес вызывает сочетание плазмонного катализа с микрофлюидными технологиями, поскольку такие системы обеспечивают эффективный фотон- и массоперенос, точный контроль времени пребывания реагентов и потенциальную масштабируемость процесса [2]. Такое сочетание областей исследования открывает путь к созданию компактных и энергоэффективных фотокаталитических систем. Наиболее распространенными плазмон-активными катализаторами являются коллоидные растворы наночастиц (НЧ) благородных металлов, преимущественно Au и Ag. Однако их практическое применение в микрофлюидных системах ограничено высокой стоимостью благородных металлов, сложностью многостадийного синтеза, склонностью к агломерации и вымыванию в реакционную среду.

В данной работе предложен новый подход к созданию плазмон-активных микрофлюидных систем (Рис.1а), основанный на одностадийной лазерной обработке, обеспечивающей одновременное формирование микроканалов и восстановление Au НЧ. В качестве подложки был использован гибридный материал на основе вторичного полиэтилентерефталата (PET), функционализированного металл-органическим каркасом UiO-66, поры которого позволяют равномерно распределить прекурсор HAuCl_4 на поверхности материала.

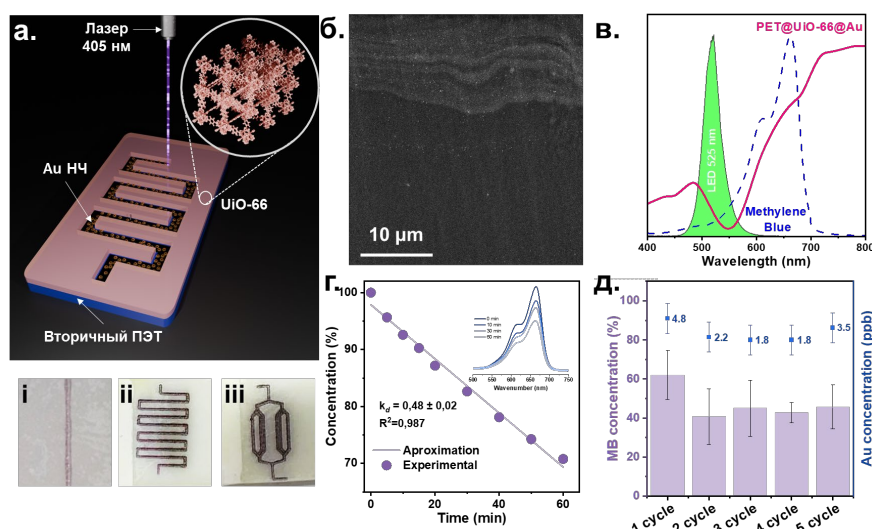


Рис.1 – а) Лазер-опосредованный метод формирования плазмон-активных микроканалов на поверхности гибридного материала PET@UiO-66; б) СЭМ изображение кросс-секции PET@Au; в) Изображение конфокальной микроскопии микроканала; г) Кинетическая кривая деградации МС; д) Повторное использование PET@Au в 5 циклах деградации МС.

УД-1-09

В результате лазерного воздействия образуются Au НЧ со средним размером 5.4 нм, гомогенно распределенные в полимерной матрице на глубине 11.6 ± 0.1 мкм (Рис.1б). Согласно УФ-Вид спектроскопии максимум плазмонного резонанса находится в области 550 нм. Каталитические свойства полученного материала PET@Au с максимумом плазмонного резонанса были исследованы в реакции деградации органического красителя – метиленового синего (МС). Было показано, что 30.5 нг Au в материале размером 1×2 см² достаточно для деградации МС на 33% в течение 1 часа (Рис1.г). Рассчитанные значения числа и частоты оборотов, которые составили 132 и 0.04 с⁻¹ соответственно, превышают показатели многих ранее описанных плазмон- и фотоактивных материалов. Важно отметить, что Au НЧ инкорпорированы в полимерную матрицу, что предотвращает их вымывание и устраняет необходимость дополнительных этапов очистки после проведения реакции.

Сформированные каналы имеют ширину 160 мкм и глубину 6 мкм, при этом геометрические параметры могут варьироваться за счет изменения условий лазерной обработки. Это открывает возможности для создания более сложных микрофлюидных схем. Таким образом, предложенный подход решает сразу несколько ключевых задач плазмонного катализа, в частности снижает содержание благородных металлов, упрощает процесс изготовления чипов за счет замены многостадийных и сложных процедур одной стадией лазерной обработки, повышает стабильность материала и позволяет напрямую контролировать создание схем каналов в микрофлюидных системах.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 23-73-00117.

Литература:

- [1] Linic S. et al. Photochemical transformations on plasmonic metal nanoparticles //Nature materials. – 2015. – Т. 14. – №. 6. – С. 567-576.
- [2] Escobedo C., Brolo A. G. Synergizing microfluidics and plasmonics: advances, applications, and future directions //Lab on a Chip. – 2025. – Т. 25. – №. 5. – С. 1256-1281.

УД-1-10

Получение нанокompозитных фотокатализаторов на основе слоистых перовскитоподобных танталатов $\text{CsA}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ (A = Ca, Sr)

Смирнова Т.М., Устинова А.И., Силуков О.И., Зверева И.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
st130059@student.spbu.ru

Одним из перспективных направлений исследований в области фотокатализа является фотокаталитическое разложение воды и водных растворов органических веществ. Благодаря своим структурным особенностям в качестве эффективных фотокатализаторов могут выступать слоистые перовскитоподобные оксиды и их производные.

Слоистые перовскитоподобные танталаты состава $\text{CsA}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ (A = Ca, Sr) принадлежат к структурному типу Диона-Якобсона. Эти соединения можно модифицировать различными способами с получением наноразмерных слоёв.

Для эффективного протекания фотокаталитического процесса используемый фотокатализатор должен удовлетворять некоторым критериям, в числе которых – малое влияние поверхностной рекомбинации. Для достижения подобного результата необходимо создание пространственного разделения окислительных и восстановительных реакционных центров, что может быть реализовано при создании композитов на основе перовскитоподобных оксидов и слоистых двойных гидроксидов.

Настоящая работа посвящена созданию и тестированию фотокатализаторов на основе нанослоёв перовскитоподобных оксидов и слоистых двойных гидроксидов, полученных путём расщепления протонированных танталатов состава $\text{CsA}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ (A = Ca, Sr) и NiAl- и CoAl-СДГ.

Щелочные формы перовскитоподобных оксидов были получены стандартным методом твердофазного синтеза согласно литературным методикам [1] [2]. Далее полученные соединения подвергались замещению щелочных катионов в межслоевом пространстве на протоны в 1 М растворе азотной кислоты в течение 7 дней. Для расщепления танталатов на нанослои в их межслоевое пространство последовательно были интеркалированы органические соединения: этиламин и ТВАОН, далее полученные суспензии подвергались ультразвуковой обработке в растворе изопропилового спирта и воды.

Исходные формы СДГ были синтезированы путём гидротермального соосаждения. Для получения карбонатных форм NiAl- и Co-Al-СДГ были приготовлены растворы, содержащие нитраты соответствующих солей в мольном соотношении 2:1, а также уротропин с трёхкратным избытком относительно концентрации ионов алюминия. Растворы были помещены в автоклавы и нагревались до 200 °С в случае $\text{M}^{2+} = \text{Ni}^{2+}$ или до 130 °С, в случае $\text{M}^{2+} = \text{Co}^{2+}$, в течение 10 дней. Также были получены карбонатные и ацетатные формы СДГ, для чего навески исходных форм помещались в растворы соответствующих кислот и перемешивались в течение 3 суток в случае нитратной формы, подвергались микроволновому нагреву в случае ацетатной формы. Для расщепления полученных СДГ их навески подвергались ультразвуковой обработке в растворе изопропилового спирта и воды.

УД-I-10

Нанокomпозиты были получены путём электростатической самосборки путём смешения суспензий нанослоёв указанных прекурсоров в мольном соотношении 1:1 и дальнейшего перемешивания полученной системы в течение часа при 60 °С. Далее суспензии отстаивались в стеклянных виалах в течение часа, отделялись от раствора центрифугированием и последующей декантацией.

Исследование реакции выделения водорода из 10% водного раствора метанола в присутствии полученных фотокатализаторов проводилось под разными источниками излучения. Из щелочных соединений самым активным оказался Sr-содержащий образец, из протонированных – Ca-содержащий. Протонированные формы обладают большей активностью, чем соответствующие им щелочные формы (271 мкмоль/ч·г и 92,4 мкмоль/ч·г для A = Ca и Sr соответственно). Расщепление оксидов привело к увеличению активности в случае A = Sr (247 мкмоль/ч·г) и уменьшению при A = Ca (97,5 мкмоль/ч·г). Скорость выделения водорода в присутствии СДГ в исследуемых условиях очень низкая. Из композитных фотокатализаторов наибольшую активность показали композиты с Ni-Al-СДГ, скорость выделения водорода для этих соединений выше на 15 мкмоль/ч·г для A = Ca и на 44 мкмоль/ч·г для A = Sr относительно исходных расщепленных оксидов. В противоположность, образование композитов с Co-Al-СДГ приводило к уменьшению активности фотокатализаторов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №22-73-10110-П) с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Нанотехнологии», «Физические методы исследования поверхности», «Диагностика функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники», «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Инновационные технологии композитных наноматериалов».

Литература:

- [1] Thangadurai V., Schmid-Beurmann P., Weppner W. Synthesis, structure, and electrical conductivity of $A'[A_2B_3O_{10}]$ ($A' = Rb, Cs; A = Sr, Ba; B = Nb, Ta$): New members of Dion Jacobson-Type layered perovskites // J. Solid State Chem. 2001. Vol. 158, № 2. P. 279–289.
- [2] Machida M. et al. Photocatalytic property and electronic structure of triple-layered perovskite tantalates, $MCa_2Ta_3O_{10}$ ($M = Cs, Na, H, \text{ and } C_6H_{13}NH_3$) // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109, № 16. P. 7801–7806.

Эффект плазмонного резонанса как новый эффективный инструмент инициации реакций

Воткина Д.Е.¹, Гусельникова О.А.¹, Sylvain Marque², Постников П.С.¹

1 – Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, Россия

2 – Aix-Marseille University, Marseille, France

В последние десятилетия все больше внимания уделяется поиску новых методов инициации химических реакций, которые бы значительно снижали энергоемкость процессов. Так, в качестве альтернативного внешнего стимула представляется эффект плазмонного резонанса, который происходит на поверхности плазмон-активных субстратов при облучении светом видимой области или даже инфракрасной [1]. Данный подход позволяет проводить реакции при меньших температурах и давлениях, селективно и с высокими скоростями [2-5].

Однако значительным ограничением широкого применения плазмонной активации как новой каталитической системы является отсутствие исчерпывающего механистического исследования [6-7]. Так, на сегодняшний день остается открытым вопрос как реализуется процесс передачи энергии от плазмон-активного материала к молекуле субстрата и какова роль ее химической структуры.



Рис. 1. Принцип плазмон-иницируемых реакций

В представленном исследовании мы использовали гомолиз связи C-ON в алкоксиаминах в качестве модельной реакции для выявления роли химической природы органических молекул, а также для установления механизма плазмон-иницируемого превращения. Так, в данном случае реализуется путь внутримолекулярного возбуждения электрона с высшей занятой молекулярной орбитали на низшую свободную вследствие гибридизации орбиталей алкоксиамина с уровнем Ферми наноразмерного металла.

Более того, мы показали, что эффективностью плазмон-активируемой реакции можно управлять, изменяя форму и размер наночастиц. На примере палладий-катализируемой реакции Сузуки-Мияуры было установлено, что количество ребер и вершин наночастицы определяет активность каталитической системы.

Найденные закономерности позволяют расширить границы применимости эффекта поверхностного плазмонного резонанса в качестве каталитической системы, делая процессы более контролируруемыми, экологичными и менее энергозатратными.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 24-73-00127.

Литература:

- [1] Zhan, C., Yi, J., Hu, S. *et al. Nat Rev Methods Primers*, 2023, 3, 12.
- [2] P. Postnikov, et. al., *J. Phys. Chem. C*, 2021, 125, 10318–10325.
- [3] J. Liu et. al., *Nano Lett.*, 2018, 18, 1714–1723.
- [4] O. Guselnikova, et. al., *Chem. Sci.*, 2021, 12, 5591–5598.
- [5] Dong, Y., Hu, C. et al. *ACS Catalysis*, 2023, 13, 10, 6730-6743.
- [6] Yousoo Kim et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58, 15, 4800.
- [7] Cortés, E. *et al. ACS nano*, 2020, 14, 12, 16202-16219.

УД-I-12

Модификация поверхности g-C₃N₄ для активации в реакциях фотокаталитического получения H₂ из водных растворов органических субстратов

Харина С.Н.¹, Куренкова А.Ю.²

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – ЦКП «СКИФ», Институт катализа СО РАН, Кольцово, Россия

skharina@catalysis.ru

В условиях роста энергопотребления и ужесточения экологических норм, связанных с добычей и переработкой ископаемого топлива, все более актуальными становятся альтернативные методы получения экологически чистых источников энергии. Перспективным подходом является фотокаталитическое получение водорода с использованием только возобновляемых ресурсов – солнечного света, воды и компонентов растительной биомассы в качестве доноров электронов [1].

Ключевым фактором, обеспечивающим эффективное протекание процесса, является выбор фотокатализатора, который должен быть фото- и химически стабильным, активным под действием широкого спектра солнечного излучения, хорошо диспергируемым в воде и обладать оптимальными адсорбционными свойствами. Одним из перспективных материалов для фотокаталитических применений является графитоподобный нитрид углерода g-C₃N₄. Среди его преимуществ можно выделить безопасность для окружающей среды, стабильность, активацию под действием видимого излучения и относительно низкую стоимость. [2]. Однако для улучшения адсорбционных свойств и расширения спектра применения g-C₃N₄ его поверхность подвергают модификации, которая может включать как обработку поверхности самого g-C₃N₄, так и его сочетание с другими полупроводниковыми материалами.

Цель данной работы заключается в исследовании двух подходов к модификации g-C₃N₄: окислительной обработке в гидротермальных условиях (CNO) и создании композитов с TiO₂ методом осаждения (10 масс.% g-C₃N₄/TiO₂). В качестве сокатализатора выступает Pt (1 масс.%), которая наносится на полученные образцы методом химического осаждения. Окисление поверхности в гидротермальных условиях способствует увеличению удельной площади поверхности CNO и функционализации -C=O и -ОН группами, которые повышают гидрофильность поверхности и улучшают адсорбционные свойства [3]. Добавление TiO₂ в состав фотокатализаторов обеспечивает большую химическую стабильность системы, дает возможность расширить диапазон поглощения свет в УФ-области и приводит к созданию гетеропереходов между двумя полупроводниками, способствуя более эффективному разделению фотогенерированных носителей зарядов.

Сравнение фотокатализаторов было проведено с учетом особенностей их текстурных и оптических свойств, морфологии частиц, химического состава поверхности и фотокаталитической активности. Фотокаталитические испытания проводились в статическом реакторе в водном растворе одного из органических доноров электронов под действием

УД-I-12

видимого ($\lambda_{\max}=440$ нм, 580 мВт·см⁻²) и искусственного солнечного излучения (AM1.5G, 100 мВт·см⁻²).

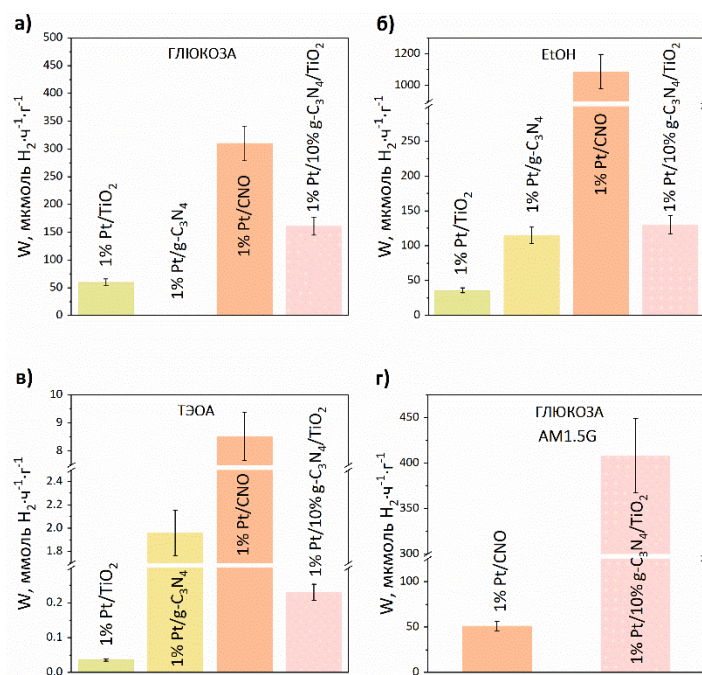


Рис. 1. Значения активностей фотокатализаторов в реакции выделения H_2 под действием видимого (а, б, в) и искусственного солнечного излучения (г). Экспериментальные условия: $C_{кат}=0,5$ г/л, $V_p=0,1$ л, $t=120$ мин, $C_0(глюкоза)=0,1$ М, $C_0(EtOH)=C_0(ТЭОА)=10$ об.%.

Результаты показывают, что создание композитов с TiO_2 и окисление поверхности значительно улучшают фотокаталитические свойства $g-C_3N_4$ во всех тестируемых системах (Рис. 1). Оба подхода приводят к активации $g-C_3N_4$ в реакции выделения H_2 из водных растворов глюкозы. Под видимым светом активность фотокатализаторов 1% Pt/10% $g-C_3N_4/TiO_2$ и 1% Pt/CNO составила 161 и 310 мкмоль $H_2 \cdot ч^{-1} \cdot г^{-1}$ соответственно. При использовании искусственного солнечного излучения активность композитного материала с TiO_2 возрастает до 408 мкмоль $H_2 \cdot ч^{-1} \cdot г^{-1}$ благодаря его способности поглощать свет в УФ-диапазоне, в то время как для 1% Pt/CNO наблюдается падение активности до 51 мкмоль $H_2 \cdot ч^{-1} \cdot г^{-1}$. При использовании немодифицированного $g-C_3N_4$ скорости выделения H_2 ниже во всех случаях, а в растворах глюкозы 1% Pt/ $g-C_3N_4$ демонстрирует нулевую активность. Таким образом, оба метода модификации поверхности являются перспективными для разработки фотокатализаторов, работающих под видимым и солнечным излучением.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0033)

Литература:

- [1] Puga A.V. // Coordination Chemistry Reviews. 2016. Vol. 315. P. 1-66
- [2] Dong J. et al. // Nanomaterials. 2021. Vol. 12(1) P. 121
- [3] Kharina S. et al // Applied Surface Science. 2025. Vol. 698. P. 163074

УД-II-01

Получение водорода при помощи фотокаталитического расщепления воды

Попов З.И., Суханова Е.В.

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

zipcool@bk.ru

Водородное топливо представляет собой ценную альтернативу традиционным ископаемым источникам энергии. Его основными достоинствами являются экологичность, высокая энергоемкость и востребованность в разных отраслях промышленности. Несмотря на все преимущества, основными вызовами для всеобщего перехода на водородное топливо являются сложность хранения и транспортировки, а также высокая стоимость производства. В зависимости от способа производства водород условно разделяют на разные «цвета», и среди всех категорий наиболее экологически чистым является «зеленый» водород, производство которого не сопряжено с выработкой углекислого газа. В частности, в качестве перспективного способа получения водородного топлива рассматривается использование реакции фотокаталитического разложения воды под действием солнечного света.

Фотокаталитическое расщепление воды представляет собой сложный процесс, сочетающий в себе как процессы поглощения фотонов, так и рождения, пространственного разделения фотогенерированных носителей зарядов, их участие в реакциях получения водорода (HER) и кислорода (OER), а также перенос реагентов и продуктов к и от поверхности катализатора. Максимальная эффективность достигается только тогда, когда все процессы оптимизированы и согласованы между собой. Важной задачей является поиск и разработка материала-катализатора, обеспечивающего максимальную эффективность протекания процесса.

Если в качестве материала катализатора используется один полупроводник, то говорят о фотокаталитическом расщеплении воды при однофотонном возбуждении. В качестве катализаторов реакции фотокаталитического расщепления воды необходимо использовать полупроводниковые материалы, которые обладают рядом характеристик, в частности, эффективно поглощающие падающее солнечное излучение и обеспечивающие как процесс получения водорода, так и кислорода. Таким образом, с теоретической точки зрения ширина запрещенной зоны полупроводника должна находиться в диапазоне от 1.23 до 3.0 эВ, но на практике диапазон составляет от 2.0 до 3.0 эВ [1]. Впервые процесс фотолиза воды был экспериментально осуществлен Фудзисимой и Хондой в 1972 году с использованием диоксида титана и платины в качестве электродов [2], однако в качестве источника энергии был использован ультрафиолетовый свет, и эффективность процесса составляла менее 1%. Другие распространенные фотокатализаторы, такие как ZnO, ZnS, SrTiO₃ также способны поглощать излучение только в ультрафиолетовом диапазоне, поэтому не способны обеспечивать высокую эффективность получения водорода. Так как впервые фотокаталитическое расщепление воды с использованием солнечного света было осуществлено при помощи нанокатализатора GaN/ZnO [3], то в настоящее время фокус исследований сместился в область полупроводниковых наноматериалов [4]. В частности,

УД-II-01

интерес представляют наноструктуры, обладающие встроенным электрическим полем, например, различные монослои со строением типа “Янус” [5] или другие пьезо- и ферроэлектрики [6], поскольку, электрическое поле позволяет направить движение фотоиндуцированных носителей зарядов и предотвратить их нежелательную рекомбинацию.

Кроме того, наноматериалы можно комбинировать и создавать различные гетероструктуры на их основе. В таких гибридных наноматериалах возможен перенос зарядов между компонентами, положительно влияющий на разделение фотоиндуцированных носителей зарядов, а при некоторых конфигурациях гетероструктуры, возможно протекание реакций образования кислорода и водорода на различных составляющих гетероструктуры. Отдельно выделяют гетероструктуры, сочетающие в себе два (или более) полупроводника. В зависимости от взаимного расположения краев валентной зоны и зоны проводимости отдельных компонент полупроводниковые гетероструктуры могут быть классифицированы на три типа [7]. Несмотря на то, что все типы находят применение в реакции фотокаталитического расщепления воды, особый интерес представляют гетероструктуры с выравниванием зон типа-II, в которых край валентной зоны и зоны проводимости одного полупроводника, расположены ниже по энергии, чем у другого полупроводника, при этом края валентной зоны и зоны проводимости гетероструктуры связаны с различными компонентами. В зависимости от направления перетекания зарядов между компонентами гетероструктуры типа-II существует несколько возможных механизмов протекания реакции фотокаталитического расщепления воды, в частности O-, Z-, S- схемы и D-схема (в случае использования пьезополупроводников).

В данной работе представлен анализ наиболее перспективных стратегий для развития фотокатализаторов и повышения эффективности производства водорода при помощи солнечной энергии. Представлены результаты теоретического моделирования свойств новых материалов-катализаторов для получения водорода.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 25-73-20094.

Литература:

- [1] Arora I. et al. Advances in the strategies for enhancing the photocatalytic activity of TiO₂: Conversion from UV-light active to visible-light active photocatalyst //Inorganic Chemistry Communications. – 2022. – Т. 143. – С. 109700.
- [2] Fujishima A., Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode //nature. – 1972. – Т. 238. – №. 5358. – С. 37-38.
- [3] Mahajan P., Khanna V. 2D nanomaterials for photocatalytic and electrocatalytic water splitting: Transforming hydrogen production for sustainable energy //International Journal of Hydrogen Energy. – 2025. – Т. 145. – С. 942-969.
- [4] Sukhanova E. V. et al. Novel Janus 2D structures of XMoY (X, Y= O, S, Se, Te) composition for solar hydrogen production //International Journal of Hydrogen Energy. – 2023. – Т. 48. – №. 38. – С. 14226-14237.
- [5] Wang W. et al. Advancing versatile ferroelectric materials toward biomedical applications //Advanced Science. – 2021. – Т. 8. – №. 1. – С. 2003074.
- [6] Özçelik V. O. et al. Band alignment of two-dimensional semiconductors for designing heterostructures with momentum space matching //Physical Review B. – 2016. – Т. 94. – №. 3. – С. 035125.

Исследование влияния параметров гидротермального синтеза на фотокаталитическую активность ванадата висмута в процессе получения H_2O_2

Фазлиев Т.Р.¹, Шуренков А.А.^{1,2}, Селищев Д.С.¹

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
ptr@catalysis.ru

Пероксид водорода (H_2O_2) является ценным химическим соединением, объем производства и потребления которого ежегодно растет. Данный реагент активно применяется в разных отраслях, например в целлюлозно-бумажной промышленности, медицине, для очистки воды и в химическом синтезе. В настоящий момент основным способом синтеза пероксида водорода является антрахиноновый процесс, позволяющий получать H_2O_2 в высокой концентрации, однако данный подход энергозатратен и требует применения органических растворителей. Фотокаталитическое получение пероксида водорода представляется экологически чистой альтернативой для получения высокочистых разбавленных растворов пероксида водорода непосредственно в месте использования, в том числе путем конверсии солнечного света. Таким образом, поиск материалов, активных в процессе фотокаталитического получения H_2O_2 под действием видимого света, является актуальной задачей.

Одним из перспективных материалов для фотокаталитического получения пероксида водорода является ванадат висмута $BiVO_4$. Его положение полупроводниковых зон позволяет осуществлять восстановление кислорода с образованием H_2O_2 по более эффективному двухэлектронному одностадийному маршруту [1], а сравнительно небольшая ширина запрещенной зоны (около 2,5 эВ) обеспечивает активность под действием видимого света. $BiVO_4$ может быть достаточно просто синтезирован с использованием гидротермального метода, однако изменение параметров синтеза может приводить к изменению морфологии и размера частиц, а также фазового состава катализатора, изменяя фотокаталитическую активность материала.

В рамках работы были исследованы образцы ванадата висмута, синтезированные при варьировании таких реакционных параметров, как pH, температура и время гидротермальной обработки, и модифицированные наночастицами Pd (0,1 масс. %) методом фотонанесения. Было показано, что данные материалы способны к фотокаталитической генерации H_2O_2 в водной суспензии, барботируемой кислородом, под действием видимого света (420 нм). В данной серии наибольшую фотокаталитическую активность продемонстрировал образец ванадата висмута, синтезированного в ходе обработки при pH = 2 и 200 °C в течение 10 ч.

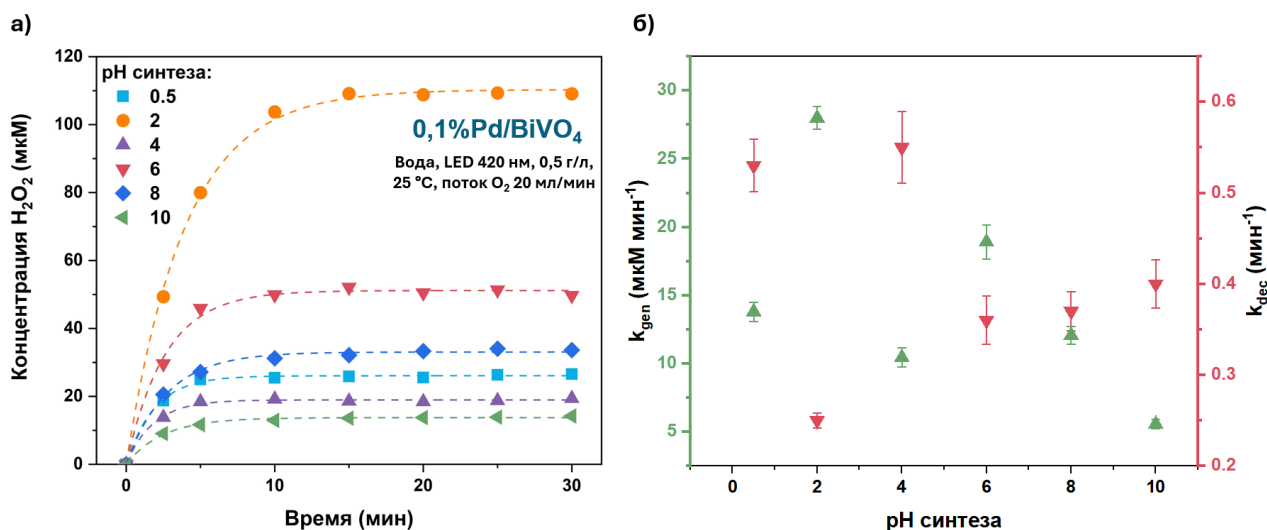


Рис. 1. а) Кинетические кривые концентрации H_2O_2 в водной суспензии 0,1%Pd/BiVO₄ в зависимости от pH синтеза BiVO₄ (200 °C, 10 ч); б) зависимость кинетических констант генерации (k_{gen}) и разложения (k_{dec}) H_2O_2 в водной суспензии 0,1%Pd/BiVO₄.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, данный образец имеет структуру моноклинного шеелита с выделенными гранями {040}, имеющих восстановительную природу. При исследовании образца методом СТЭМ было обнаружено, что наночастицы Pd в процессе фотонанесения осаждаются только на поверхность данных граней, что приводит к улучшению разделения зарядов. Стоит отметить, что все образцы BiVO₄, синтезированные при pH = 2, имели характерное плечо оптического поглощения в диапазоне 550 – 650 нм, что может косвенно свидетельствовать о дефектности, связанной с особенностями формирования кристаллической структуры в данных условиях. Полученные результаты подчеркивают необходимость детального изучения влияния разных факторов синтеза при поиске новых высокоактивных фотокаталитических материалов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН, проект FWUR-2024-0036.

Литература:

[1] Fazliev T., Polskikh D., Selishchev D. // Applied Surface Science. 2025. Vol.686. P.162124.

Фотокаталитическое выделение H_2 и восстановление CO_2 в присутствии графитоподобного нитрида углерода, модифицированного Ni

Журенко А.В.¹, Ткаченко П.А.², Ермошкина А.Э.^{1,3}, Мищенко Д.Д.^{1,4}, Козлова Е.А.¹

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

3 – Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

4 – ЦКП «СКИФ» Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирская обл., р. п. Кольцово, Россия
angelinazhurenok@gmail.com

Рост энергопотребления и необходимость снижения выбросов парниковых газов стимулируют развитие технологий на основе возобновляемых источников энергии [1]. В этом контексте фотокаталитические процессы, направленные на получение H_2 и восстановление CO_2 с использованием солнечного света, представляют значительный интерес [2, 3]. Графитоподобный нитрид углерода ($g-C_3N_4$) является перспективным фотокатализатором благодаря химической стабильности, доступности и поглощению видимого света, однако его эффективность ограничена быстрой рекомбинацией носителей заряда и малой удельной поверхностью [4].

Модификация сокатализаторами эффективно повышает активность $g-C_3N_4$. Платиновые системы эффективны, но дороги, тогда как Ni – недорогая каталитически активная альтернатива, способная образовывать гетероструктуры. В связи с этим целью работы было изучение влияния содержания Ni (0,5-50 мас.%) на структуру, оптические свойства и фотокаталитическую активность Ni/ $g-C_3N_4$ в реакции выделения H_2 из растворов ТЭОА и восстановления CO_2 .

$g-C_3N_4$ получали термической конденсацией супрамолекулярного комплекса меламина и циануровой кислоты при 550 °С. Ni/ $g-C_3N_4$ (0,5-50 масс.% Ni) готовили пропиткой $Ni(NO_3)_2$ с формированием $NiCO_3$ и последующим восстановлением в H_2 при 400°С. Методом РФА было определено, что модификация Ni сохраняет слоистую структуру $g-C_3N_4$ (рис. 1а).

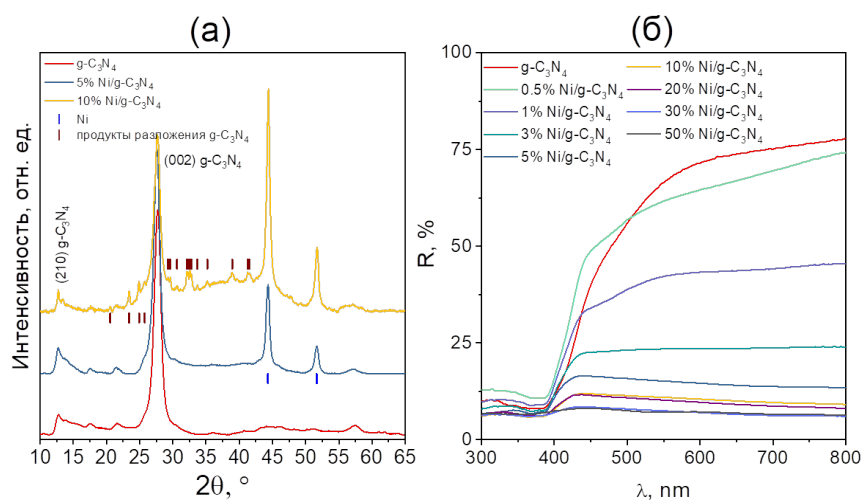


Рис. 1. Рентгеновские диффрактограммы и спектры диффузного отражения $g-C_3N_4$ и Ni/ $g-C_3N_4$ с различным содержанием Ni.

УД-II-03

С увеличением содержания Ni наблюдаются локальные нарушения упорядоченности слоев и образование структурных дефектов. Ni присутствует преимущественно в металлическом состоянии и формирует нанодисперсные частицы на поверхности g-C₃N₄. По данным СДО показано, что модификация поверхности g-C₃N₄ никелем увеличивает поглощение в видимой области спектра (рис. 1б). При низком содержании Ni (0,5-10 масс.%) наблюдается расширение края поглощения в сторону длинных волн, что связано с образованием дефектных состояний и более эффективным переносом электронов с g-C₃N₄ на Ni. При высоких содержаниях Ni (20 масс.% и более) оптический отклик определяется в основном металлической фазой Ni, которая поглощает свет и экранирует поверхность g-C₃N₄.

Фотокаталитическая активность Ni/g-C₃N₄ в реакциях выделения H₂ и восстановления CO₂ имеет выраженную куполообразную зависимость от содержания никеля (рис. 2). Максимальная скорость выделения водорода (4,7 ммоль г⁻¹ ч⁻¹) достигается в присутствии фотокатализатора 5% Ni/g-C₃N₄ (рис. 2а). Аналогичный максимум активности в реакции восстановления CO₂ наблюдается при содержании Ni 1-5 масс.% (рис. 2в). Основным продуктом восстановления CO₂ является CO (рис. 2б).

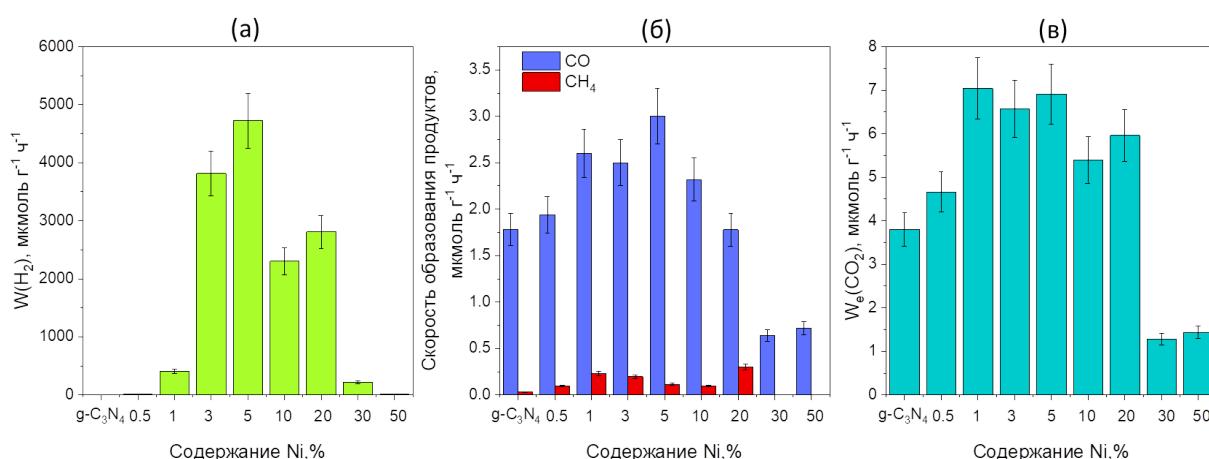


Рис. 2. Влияние содержания Ni на фотокаталитическую активность Ni/g-C₃N₄: (а) выделение H₂, (б) образование CO и CH₄, (в) восстановление CO₂ (λ = 410 нм).

Дальнейшее увеличение содержания никеля приводит к снижению активности, что связано с агрегацией частиц Ni, экранированием поверхности полупроводника и ростом скорости рекомбинации фотогенерированных носителей зарядов. Таким образом, оптимальное содержание Ni обеспечивает эффективное формирование дефектов и перенос фотогенерированных носителей зарядов, повышая фотокаталитическую активность.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 25-73-00354.

Литература:

- [1] Злотин С.Г., Егорова К.С., Анаников В.П., Акулов А.А., Варакин М.В. // Успехи химии. 2023. Т.92. №12. RCR5104:1-187.
- [2] Козлова Е.А., Пармон В.Н. // Успехи химии. 2017. Т.86. №9. С.870-906.
- [3] Алексеев Р.Ф., Сараев А.А., Куренкова А.Ю., Козлова Е.А. // Успехи химии. 2024. Т.93. №5. RCR5124:1-23.
- [4] Zhurenok A.V., Vasilchenko D.B., Kozlova E.A. // International Journal of Molecular Sciences. 2023. V.24. N1. 346:1-19.

Исследование 2D фотокатализаторов на основе графитоподобного нитрида углерода и малослойного чёрного фосфора в выделении водорода и восстановлении CO₂

Кызласова Д.А.^{1,2}, Журенко А.В.¹, Козлова Е.А.¹, Яхваров Д.Г.³

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

3 – Институт органической и физической химии им. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

d.kyzlasova@g.nsu.ru

Стремительное увеличение выбросов углекислого газа в атмосферу вызывает определенные опасения, так за последние 70 лет рост CO₂ составил более, чем 100 ppm. Основной вклад в выбросы CO₂ вносит сжигание ископаемого топлива (уголь, нефть и природный газ). Дальнейшее увеличение количеств выбросов CO₂ в атмосферу может грозить серьезными климатическими изменениями. Решением этой проблемы может стать применение фотокатализа для превращения CO₂ в полезные для промышленности продукты и фотокаталитическое получение «зелёного» водорода из водных растворов. Данные процессы являются экологически чистыми и используют практически не исчерпаемый ресурс – солнечный свет.

В последнее время привлекают большое внимание фотокатализаторы на основе двумерных полупроводниковых материалов: графитоподобного нитрида углерода (g-C₃N₄) и малослойного чёрного фосфора (МЧФ). g-C₃N₄ имеет высокую химическую и термическую стабильность, низкую стоимость и сравнительно простой синтез, но быструю рекомбинацию фотогенерированных пар. МЧФ обладает узкой настраиваемой шириной запрещённой зоны и высокой подвижностью носителей заряда, однако окисляется в присутствии влаги и кислорода [1]. Предполагается, что образование 2D/2D гетероструктур МЧФ/g-C₃N₄ позволит решить существующие недостатки материалов: пространственно разделить заряды, предотвращая их быструю рекомбинацию, и стабилизировать поверхность малослойного чёрного фосфора.

В данной работе был синтезирован ряд фотокатализаторов МЧФ/g-C₃N₄. Полученные материалы были охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа, спектроскопии диффузионного отражения, фотоэлектронной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Была исследована их фотокаталитическая активность и стабильность в процессах получения H₂ и восстановления CO₂. Максимум фотокаталитической активности составил 10,2 мкмоль·ч⁻¹·г⁻¹ в процессе восстановления CO₂ и 195 мкмоль·ч⁻¹·г⁻¹ для процесса получения H₂.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания ИК СО РАН (FWUR-2024-0033).

Литература:

[1] Kuchkaev A.M., Kashansky V.S., Kuchkaev A.M., Sukhov A.V., Kang X., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. Modification of black phosphorus with metal substrates: towards single-atom catalysts // Russian Chemical Reviews. 2025. Vol. 94. No. 12. RCR5204.

Одноэлектронное окисление воды: ключевая проблема создания катализаторов для искусственного фотосинтеза

Таран О.П.^{1,2}, Чикунов А.С.¹, Яшник С.А.¹, Пармон В.Н.¹

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

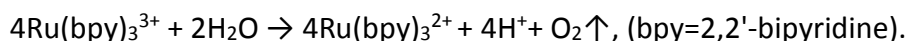
2 – Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

oxtaran@catalysis.ru; taran.op@icct.krasn.ru

Ежегодно на поверхность Земли поступает более $2,2 \times 10^{24}$ Дж солнечной энергии, что многократно превышает годовую потребность человечества и сопоставимо с потенциалом всех ископаемых видов топлива [1]. Однако в естественном фотосинтезе усваивается лишь малая доля этой энергии. Тем не менее, сам принцип преобразования солнечной энергии в энергию химических связей, реализованный природой, является идеальной моделью для создания альтернативных источников энергии. Особый интерес представляет возможность искусственного моделирования фотосинтеза — процесса, в котором под действием света происходит разложение воды на водород и кислород: $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} \text{H}_2\uparrow + 0.5\text{O}_2\uparrow$.

Ключевой и наиболее сложной стадией этого процесса является реакция окисления воды до молекулярного кислорода, требующая согласованного переноса четырех электронов и четырех протонов. В природе эту функцию выполняет кислородвыделяющий комплекс фотосистемы II цианобактерий и зеленых растений, использующий воду в качестве донора электронов [3]. Создание искусственных катализаторов, имитирующих его действие, является одной из важнейших фундаментальных задач современной химии [2,3].

В докладе будут обобщены результаты работ авторов, направленных на разработку коллоидных и гетерогенных катализаторов окисления воды одноэлектронным окислителем $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$:



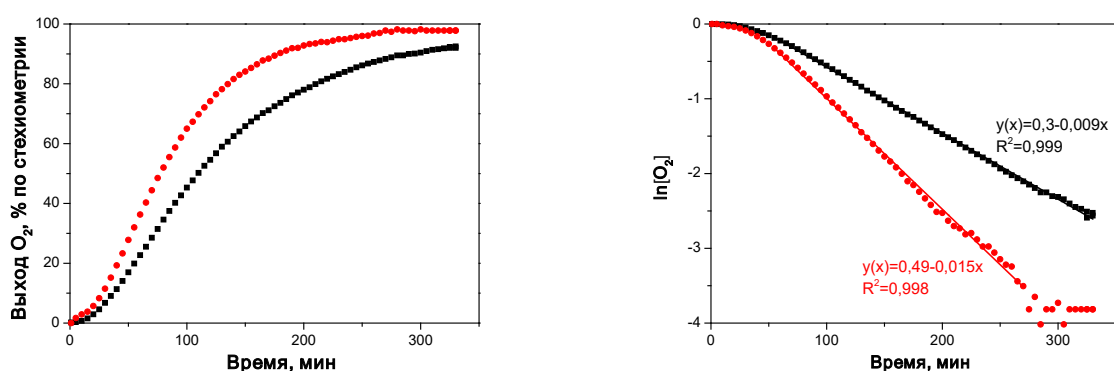
Коллоидные катализаторы на основе гидроксидов Mn(III), Fe(III), Co(III) и Cu(II) синтезировали методом гидролитической поликонденсации в присутствии термически декстринированного крахмала [4,5]. Методами ПЭМ и ДСР установлено, что катализаторы имеют структуру «ядро (гидроксид металла 2-3 нм) — оболочка (крахмал)». Расчеты методом молекулярной механики показали, что наиболее энергетически выгодна структура, в которой гидроксидное ядро стабилизировано внутри спирали короткоцепочного крахмала [5]. Тестирование в реакции окисления воды $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ показало, что выход кислорода зависит от природы металла, концентрации катализатора, pH и природы буфера. Максимальные выходы O_2 составили 78, 72 и 53% для Co-, Fe- и Mn-содержащих катализаторов соответственно. Катализатор на основе Cu(II) показал низкую активность из-за образования крупных частиц. Значения TON для Fe-катализатора достигли 360, что сопоставимо с активностью природного комплекса [5].

Для повышения стабильности катализаторов и исследования возможности их многократного использования были приготовлены катализаторы, закрепленные на цеолитах. Показано, что наибольшую эффективность в реакции окисления воды обеспечивает

УД-II-05

использование цеолита ZSM-5 с модулем Si/Al=17 [6,7]. Методом поликонденсации в каналах цеолита стабилизированы оксигидроксидные кластеры кобальта и меди. Установлено, что наиболее активны полиядерные гидроксокомплексы кобальта (подобные $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$), а для меди — биядерные комплексы $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$, а также гидроксидные кластеры, локализованные в каналах цеолита [6-8]. Для оптимального катализатора 1%Co-ZSM-5 выход кислорода достигал 78% при pH 10, катализатор сохранял активность в течение 5 циклов [7].

В фотокаталитической системе с видимым светом и жертвенным окислителем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ катализатор 1%Cu-ZSM-5, содержащий оксидные кластеры CuO_x в каналах цеолита, обеспечил выход кислорода до 92%. Предварительная адсорбция фотосенсибилизатора $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ на поверхности катализатора позволила увеличить скорость реакции в 1.6 раза и достичь выхода кислорода 98% за счет снятия диффузионных ограничений (Рис. 1) [8].



А

Б

Рис. 1. Кинетика (А) фотоиндуцированного выделения кислорода в системе $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и её линеаризации в координатах первого порядка в присутствии катализатора 1%Cu-ZSM-5/500 в стандартных условиях (■) и с предварительно адсорбированным $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (●).

Таким образом, разработанные катализаторы на основе гидроксидов 3d-металлов проявляют высокую активность и стабильность, что позволяет говорить об общности механизма действия искусственных каталитических систем и природной фотосистемы II [3]. Это делает их перспективными для создания систем полного разложения воды.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке проектов государственного задания ИК СО РАН (FWUR-2024-0036) и ИХХТ СО РАН (FWES-2026-0009).

Литература:

- [1] Larkum A.W.D. // Curr.Opin.Biotec. 2010. V. 21. P. 271.
- [2] Елизарова Г.Л., Матвиенко Л.Г., Пестунова О.П., Пармон В.Н. //Кинетика катализ. 1994. Т.35. С.362.
- [3] Чикунов А.С., Таран О.П., Шубин А.А., Зильберберг И.Л., Пармон В.Н. // Кинетика катализ. 2018. Т.59. С. 29.
- [4] Пестунова О.П., Елизарова Г.Л., Пармон В.Н. // Кинетика катализ. 2000. Т. 41. № 3. С. 375.
- [5] Chikunov A.S., Taran O.P., Pyshnaya I.A., Parmon V.N. // ChemPhysChem. 2019. V. 20. P. 410.
- [6] Yashnik S.A., Chikunov A.S., Taran O.P., Salnikov A.V., Parmon V.N. //Topics Catalysis. 2019. V. 62. P.439.
- [7] Chikunov A.S., Yashnik S.A., Taran O.P., Kurenkova A.Y., Parmon V.N. //Catalysis Today. 2021. V.375. P. 458.

Исследование разных типов MXene для модификации фотокаталитических свойств TiO₂ в процессе восстановления CO₂ под действием видимого света

Алексеев Р.Ф.¹, Васильченко Д.Б.^{1,2}, Козлова Е.А.¹

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

ralexseev@catalysis.ru

Фотокаталитическое восстановление CO₂ является перспективным методом конверсии углекислого газа в ценные химические продукты, такие как метан или метанол, с использованием солнечного света и воды в мягких условиях [1, 2]. Этот подход представляет потенциальный интерес не только для целей утилизации CO₂, но и для получения сырья для химической промышленности.

Развитие этой технологии напрямую связано с поиском новых, более эффективных фотокатализаторов. В этом контексте значительный научный интерес привлекает класс перспективных материалов — двумерные карбиды и нитриды переходных металлов (MXene). Эти соединения богаты различными функциональными группами, зависящими от метода синтеза, и обладают рядом примечательных свойств, включая электропроводность, гидрофильность и упорядоченную слоистую структуру [1]. Благодаря этому применение MXene в качестве модифицирующего компонента для традиционных полупроводников, таких как TiO₂, позволяет создавать композитные фотокатализаторы с улучшенными характеристиками для восстановления CO₂.

Целью данной работы является исследование процесса фотокаталитического восстановления CO₂ с использованием фотокатализаторов на основе TiO₂, модифицированного частицами соединений класса MXene, под действием излучения видимого света в присутствии паров воды или водорода в качестве доноров электронов.

Для получения чернил MXene использовали травление MAX-фаз в различных условиях: титановые фазы (Ti₃AlC₂, Ti₂AlC) — в смеси LiF/HCl (40 °C, 48 ч), а Mo₂Ga₂C — в концентрированном NaOH (180 °C, 24 ч). После травления и отмывки водой получали устойчивые суспензии чернил Ti₃C₂, Ti₂C и Mo₂C. Методом сорбции на диоксид титана (Evonik P25) нанесли 5 масс. % частиц MXene. Полученные композиты отделили фильтрацией, промыли и высушили. Синтезированные образцы были охарактеризованы рядом физических методов, включая РФА, ПЭМ и СДО.

Фотокаталитическое восстановление CO₂ проводилось в статическом реакторе (170 мл) с кварцевым окном. Перед реакцией фотокатализатор подвергался воздействию ультрафиолетового облучения для удаления органических загрязнений. При проведении экспериментов с водой, в реактор добавлялся 1 мл ультрачистой воды, а в экспериментах с водородом использовалось заданное содержание водорода в составе газовой смеси. После продувки реактора включался светодиод с длиной волны 410 нм, и с помощью газового хроматографа исследовалось изменение состава газовой фазы.

УД-II-06

На рисунке 1 видно, что для чистого диоксида титана основным продуктом оказывается CO, тогда как композиты с 5% MXene обеспечивают соизмеримые скорости образования CO и CH₄. Известно, что восстановление CO₂ до метана — более сложный многоэлектронный процесс, чем восстановление до CO, и обычно требует металлического сокатализатора вроде Pt [3]. Поэтому можно заключить, что MXene, благодаря своей высокой проводимости и способности накапливать электроны, действует на поверхности TiO₂ подобно металлическому допанту и может выполнять аналогические функции в фотокаталитических реакциях.

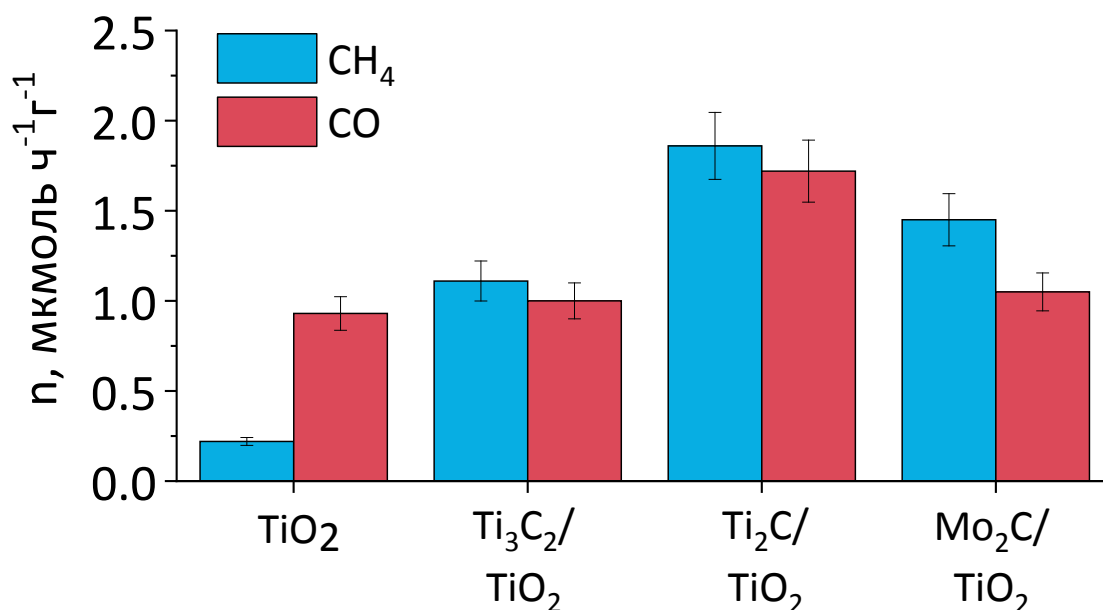


Рис. 1. Скорости образования CO и CH₄ в реакции фотокаталитического восстановления CO₂ в присутствии паров воды.

Наибольшую фотокаталитическую активность проявляет образец 5% Ti₂C/TiO₂. Его особенностью является формирование на поверхности не только слоев, но и агрегатов наночастиц MXene, что способствует образованию эффективных межфазных гетеропереходов. Дополнительным фактором, вероятно, является меньший размер кристаллитов фазы Ti₂C, который, согласно данным РФА, примерно в 3 раза меньше, чем у Ti₃C₂. Также следует отметить существенную активность образца с Mo₂C, что указывает на перспективность использования MXene на основе различных металлов в фотокатализе.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 24-13-00416.

Литература:

- [1] Алексеев Р.Ф., Сараев А.А., Куренкова А.Ю., Козлова Е.А. // Успехи химии. 2024. Т.93. RCR5124.
- [2] Saraev A.A., Kurenkova A.Yu., Gerasimov E.Yu., Kozlova E.A. // Nanomaterials. 2022. V.12. P.1584.
- [3] Lyulyukin M.N., Kurenkova A.Yu., Bukhtiyarov A.V., Kozlova E.A. // Mendeleev Communications. 2020. V.30. P.192-194.

Термоактивируемое фотокаталитическое восстановление CO₂ на катализаторах Bi₂O₂S/TiO₂-N под действием излучения широкого спектра

Польских Д.А.¹, Морозова М.Е.¹, Люлюкин М.Н.¹, Герасимов Е.Ю.¹, Просвирин И.П.¹,
Бухтияров А.В.¹, Чжан Г.², Селищев Д.С.¹

1 – *Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*

2 – *Уханьский технологический университет, Ухань, Китайская Народная Республика*
pol.d.a@catalysis.ru

Повышение концентрации углекислого газа в атмосфере Земли является важной экологической проблемой, на противодействие которой уже направлено много ресурсов. В настоящее время основной упор делается на технологии, обеспечивающие снижение выбросов углекислого газа. Однако существует альтернативный подход – конверсия выбрасываемого CO₂ в органические вещества. Такой подход позволит предотвратить выбросы CO₂ на тех стадиях, где без них обойтись невозможно. Очевидно, что проведение подобного процесса при воздействии энергии от ископаемого топлива только увеличит выбросы CO₂. В связи с этим для решения этой проблемы необходимо использовать возобновляемые источники энергии.

Солнечный свет является возобновляемым источником энергии. Его использование с той или иной эффективностью возможно практически на всей поверхности нашей планеты. Фотокатализ – это процесс, позволяющий преобразовать солнечный свет в энергию химических связей. Однако эффективность использования солнечного излучения зачастую мала из-за неэффективного разделения зарядов в фотокаталитических системах. Решить эту проблему помогает дополнительное температурное воздействие. Разогрев системы повышает скорость диффузии носителей зарядов и разность между энергиями возбужденных состояний на разных гранях кристалла, что повышает активность и время жизни фотогенерированных носителей зарядов.

Оксисульфид висмута (Bi₂O₂S) – фотоактивный полупроводниковый материал, характеризующийся узкой шириной запрещенной зоны в 1.3–1.5 эВ. Одной из его особенностей является способность разогреваться под действием солнечного излучения до температуры в 100-200 °С [1]. Как и большинство полупроводниковых материалов он характеризуется быстрой рекомбинацией носителей зарядов, что не позволяет эффективно использовать его в индивидуальном виде.

В данной работе оксисульфид висмута был синтезирован сольвотермальным методом, путем обработки смеси пентагидрата нитрата висмута (Bi(NO₃)₃·5H₂O), тиомочевины (CS(NH₂)₂) и гидроксида лития (LiOH) в смеси воды и этиленгликоля (CH₂ОНCH₂ОН) при 120 °С. После чего образец Bi₂O₂S смешивали в ультразвуковой ванне с полученным по методике золь-гель синтеза азот-допированным диоксидом титана (TiO₂-N) [2] с образованием катализаторов, содержащих 2, 5 и 10 массовых % Bi₂O₂S. Образцы были исследованы комплексом физико-химических методов (РФА, РФЭС, СЭМ, ПЭМ, УФ-Вид СДО). Результаты показали, что обе фазы сохранили свои исходные параметры. Комплексом

УД-II-07

фотоэлектрохимических методов были установлены маршруты транспорта носителей зарядов в зависимости от спектральных характеристик используемого излучения.

При проведении экспериментов по фототермокаталитическому восстановлению углекислого газа в присутствии паров воды для образца, содержащего 5% Bi_2O_3 наблюдалась наибольшая активность в серии в $710 \text{ мкмоль г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ было установлено, при этом его поверхность характеризовалась наибольшей температурой в $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

С целью детального изучения особенностей фотокаталитического термоактивируемого восстановления CO_2 для данного катализатора были зарегистрированы спектры действия при различной температуре и облучающей катализатор длине волны (Рис. 1). Варьирование излучения не оказывало существенного влияния на накопление CO . Но при повышении температуры и появлении УФ-компоненты в спектре используемого излучения наблюдался взрывной рост активности синтеза CH_4 . Данный эффект был связан с формированием высокоэффективного перехода типа Z-схема, обеспечивающем эффективное разделение зарядов при сохранении наибольшей энергии активных состояний.

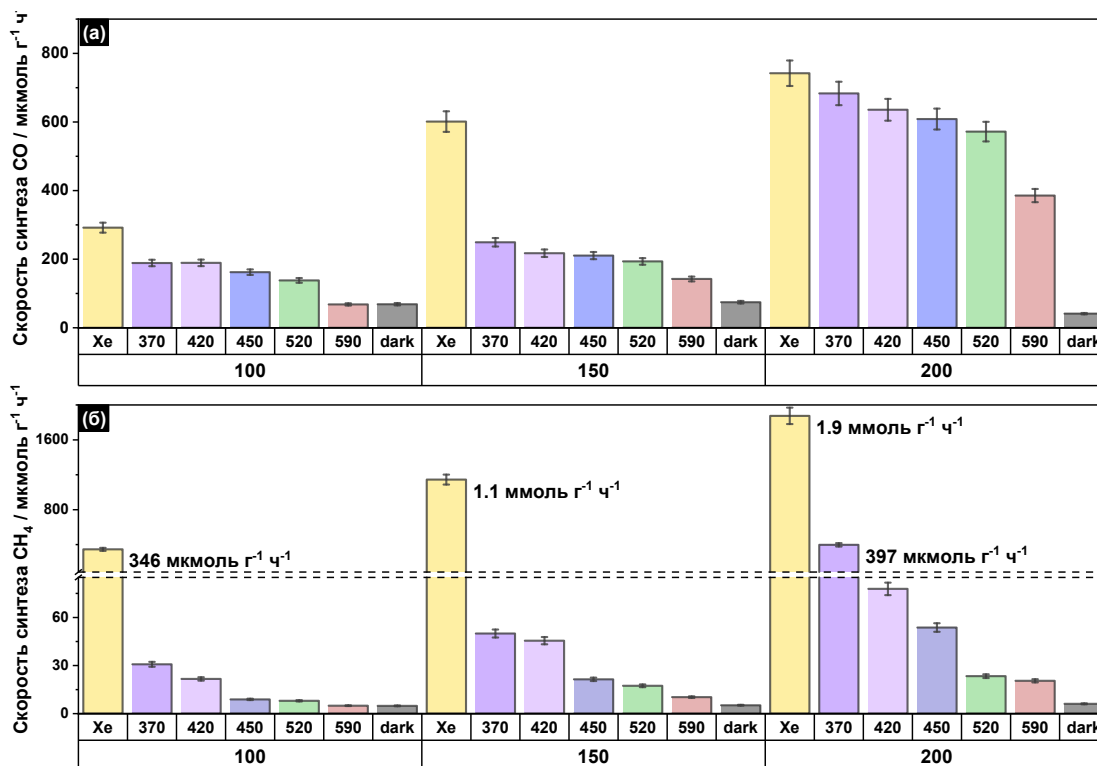


Рис. 1. Активность фотокатализатора 5% $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-N}$ под излучением широкого спектра (Xe-лампа), в темноте и под излучением светодиодных источников разной длины волны.

Данная работа раскрывает аспекты влияния действия полихроматического излучения на активность композитных саморазогревающихся фотокатализаторов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 24-43-00182.

Литература:

- [1] Jiang L. et. al. Promoted charge separation from nickel intervening in $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ layers of Bi_2O_3 crystals for enhanced photocatalytic CO_2 conversion // Applied Catalysis B: Environmental. 2021. Т. 294. С. 120249.
- [2] Kovalevskiy N. et. al. Synergistic effect of polychromatic radiation on visible light activity of N-doped TiO_2 photocatalyst // Catalysis Communications. 2020. Т. 134. С. 105841.

Фотоиндуцированное электровосстановление CO₂ до CH₄, катализируемое РОСОР-пинцерными комплексами никеля с нафталиновыми лигандами

Гафуров З.Н.¹, Белкова Н.В.², Яхваров Д.Г.¹

1 – Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова

ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

2 – ИНЭОС РАН, Москва, Россия

zufargo@gmail.com

Электрокаталитическое восстановление CO₂ в ценные углеводороды является важной задачей в области альтернативной энергетики [1]. Пинцерные комплексы никеля перспективны для решения этой задачи благодаря своей структурной стабильности и возможности тонкой настройки электронных свойств за счет варьирования лигандного окружения [2]. Методами ЦВА и препаративного электролиза исследованы два изомерных катионных комплекса [(РОСОР)Ni(CH₃CN)]BF₄ (1,3- и 1,7-замещенные). В среде ацетонитрил/вода оба комплекса катализируют восстановление CO₂ с образованием водорода и метана.

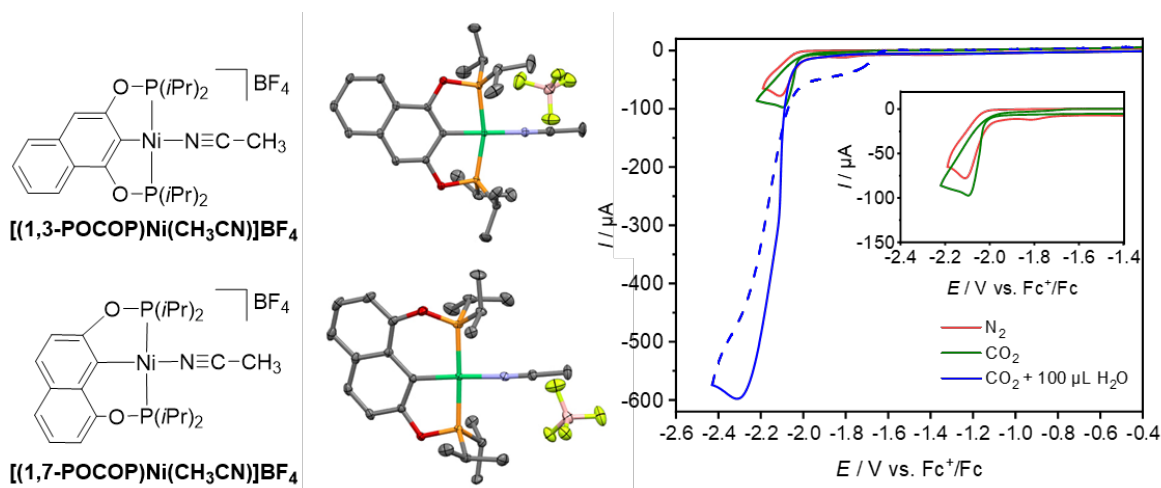


Рис. 1. Структуры комплексов и ЦВА в атмосферах N₂ и CO₂

Показано, что 1,3-изомер превосходит 1,7-аналог по активности и селективности в отношении метана. Обнаружено, что при облучении реакционной смеси светом 380 нм в присутствии 1,3-изомера селективность по CH₄ резко возрастает, а выделение H₂ подавляется; для 1,7-изомера фотоэффект отсутствует. Полученные результаты демонстрируют возможность управления селективностью процесса с помощью света и открывают перспективы создания гибридных фотоэлектрокатализаторов на основе пинцерных комплексов никеля.

Благодарности: Работа поддержана грантом Министерства науки и высшего образования РФ на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития (проект № 075-15-2024-646).

Литература:

[1] Гафуров З.Н., Кантюков А.О., Яхваров Д.Г. и др. // Успехи химии. 2023. Т. 92. RCR5104.

[2] Gafurov Z.N., Kantuykov A.O., Kagilev A.A., Kagileva A.A., Sakharov I.F., Mikhailov I.K., Yakhvarov D.G. // Molecules. 2021. Vol. 26. 4063.

Квантово-химическое моделирование структуры Ti-MIL-125

Вергилесов Р., Водянкина О.В.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
vergilesov.roman@bk.ru

Квантово-химические расчеты являются эффективным методом для прогнозирования свойств фотоактивных материалов, в частности, металлоорганических координационных полимеров (МОКП). Такие широко изучаемые структуры, как MIL-125 и UiO-66, обладают широкой запрещённой зоной, что ограничивает их применение под видимым светом. Для решения этой проблемы чаще всего используется модифицирование органического линкера аминогруппой ($-\text{NH}_2$) [1]. Вместе с тем, теоретические данные указывают на значительный потенциал тиольной группы ($-\text{SH}$), которая может обеспечить аналогичное сужение запрещённой зоны и более высокую стабильность фотогенерированных носителей заряда [2]. В отличие от аминопроводных, серосодержащие аналоги этих полимеров исследованы крайне мало. Следовательно, актуальной задачей является их комплексное изучение, объединяющее вычислительное моделирование и экспериментальную проверку. Реализация такого подхода позволит выявить новые закономерности и создать материалы с улучшенными фотокаталитическими характеристиками.

Данная работа направлена на установление влияния серосодержащих функциональных групп в линкере MIL-125 на его оптические свойства, электронную структуру и фотокаталитическую активность в процессе получения водорода.

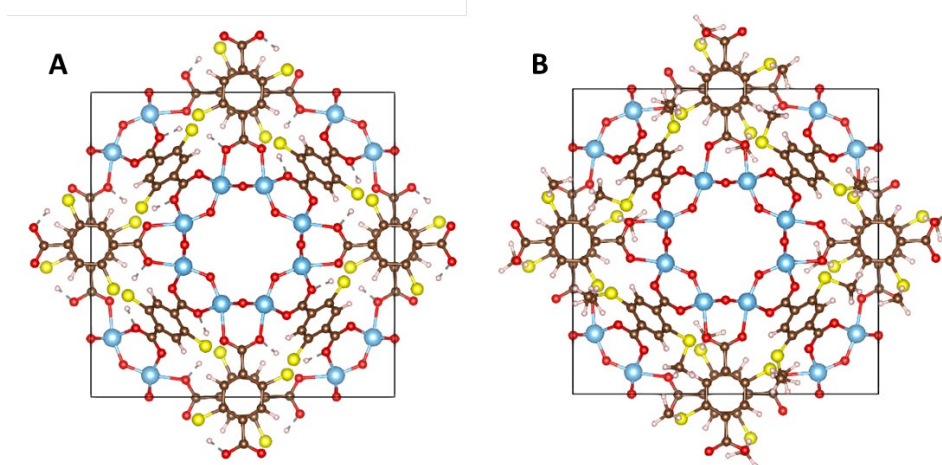


Рис. 1. Структуры Ti-MIL-125-(SH)₂ (А) и Ti-MIL-125-(SCH₃)₂ (В), вид сверху (Ti – синий, O – красный, C – коричневый, S – желтый, H – серый)

Было проведено квантово-химическое моделирование структуры замещенного MIL-125 с введенными в линкер группами $-\text{SH}$ и $-\text{SCH}_3$ (рис. 1). Представлены результаты расчета плотности состояний (DOS), а также определены положения валентных зон и зон проводимости для каждой структуры. Для установления поглощения в области видимого света был смоделирован электронный спектр данных соединений. Влияние заместителей на рекомбинацию носителей заряда было установлено в расчетах времени жизни заряженных частиц в структуре МОКП с помощью TD DFT расчета. Для проверки теоретической

УД-II-09

достоверности применяемых методов квантовых вычислений были проведены аналогичные расчеты для MIL-125, модифицированного группой $-NH_2$.

В докладе будут обсуждены результаты проведенных квантово-химических расчетов оптических свойств и электронной структуры модифицированных МОКП на основе MIL-125, приведено сравнение с экспериментальными результатами.

Литература:

[1] Capano G., Francesco Ambrosio F., Stavroula Kampouri S., Stylianou K.C., Pasquarello A., Smit B. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124, is. 7. P 4065-4072.

[2] Syzgantseva M.A., Stepanov N.F., Syzgantseva O.A. // J Phys Chem Lett. 2021. V. 12, is. 2. P. 829-834.

Ядерная спиновая поляризация как высокочувствительный метод исследования короткоживущих интермедиатов в фотокаталитических реакциях

Морозова О.Б., Кирютин А.С., Жуков И.В., Фишман Н.Н., Гениман М.П., Маркелов Д.А.,
Лукзен Н.Н., Юрковская А.В.

Институт «Международный томографический центр» СО РАН, Новосибирск, Россия
yurk@tomo.nsc.ru

В докладе будут кратко изложены основы фотокатализа в сочетании с методами спиновой химии и ядерной гиперполяризации и представлен обзор результатов исследований, проведенных авторам в МТЦ СО РАН. Ранее под руководством Иванова К.Л. был разработан единый теоретический подход к описанию различных типов спиновой гиперполяризации, сформулированный в терминах пересечений уровней (ПУ) и анти-пересечений уровней (АПУ) взаимодействующих спиновых состояний [1]. В 2019 году Кирютиным А.С. было сконструировано полностью автоматическое и недорогое устройство (шаттл) для быстрого переключения магнитного поля [2]. Эта установка работает в уникальном широком диапазоне магнитных полей: от 10 нТл до 16,4 Тл. В основе ее работы лежит механическое позиционирование образца вдоль оси теплого отверстия сверхпроводящего соленоида, она отличается компактным дизайном и совместимостью с любыми коммерческими ЯМР-спектрометрами высокого разрешения.

Созданный в МТЦ СО РАН уникальный аппаратный комплекс на базе ЯМР спектрометров 400 и 700 МГц позволяет получать корреляционные спектры гетероядерного двумерного ядерного магнитного резонанса (2D ЯМР) и ядерной релаксации с высоким спектральным разрешением и производительностью. Установка оснащена автоматизированное газовой системой для экспериментов по гиперполяризации ядерных спинов методом индуцированной параводородом поляризации ядер (ИППЯ) и усиления сигналов за счет обратимого обмена субстрата и параводорода на катализаторе (SABRE), а также протонной и гетероядерной ядерной поляризации в фотокаталитических реакциях, сопровождаемых формированием фотоиндуцированной химической поляризации ядер (ХПЯ) и фото-SABRE [3, 4]. Было доказано, что наиболее эффективно перенос поляризации происходит в точках анти-пересечений уровней (АПУ) и носит когерентный характер. Оптимизация с использованием зависимости от магнитного поля позволила создать высокоэффективные экспериментальные протоколы для гиперполяризации различных ядер при адиабатической модуляции магнитного поля в точках АПУ [4, 5]. Предложен новый метод, основанный на применении модулированных по амплитуде аудиочастотных импульсов осциллирующего магнитного поля, обладающий высоким потенциалом для оптимизации эффективности процессов гиперполяризации в нулевых и ультраслабых магнитных полях, а также в слабых и сильных полях.

Методы спиновой химии основаны на спиновой селективности химических реакций радикальных интермедиатов и магнитных взаимодействиях спинов электронов и ядер, которые закодированы в амплитуде и знаке спектральных паттернов химической поляризации ядер (ХПЯ) в спектрах ЯМР продуктов реакции, а также в ее полевой зависимости. Метод быстрого переключения поля позволяет изучать зависимость ХПЯ от магнитного поля, а также ее модулирование переносом ядерной поляризации за счет спин-спинового взаимодействия. Кроме этих факторов, дисперсия ядерной спиновой релаксации также играет важную роль в спиновой динамике продуктов реакции. Проведение исследований в ультра-широком диапазоне магнитных полей позволяет разделить вклады различных механизмов в синглет-триплетную конверсию в радикальных парах, а также выявить перенос поляризации между ядрами в диамагнитных продуктах радикальных реакций.

Фотохимически активные ковалентно связанные триады «электронный донор — мостик — акцептор» долгое время находились в центре внимания в контексте хранения солнечной энергии благодаря их сходству с фотосинтетическими реакционными центрами. Для серий донорно-акцепторных диад были изучены полевые зависимости ХПЯ на ядрах ^{13}C , ^{15}N , ^1H и кинетики ХПЯ на микросекундной шкале. Применение этих взаимодополняющих методов в сочетании адекватными теоретическими расчетами удалось определить знак и величину электронного обменного взаимодействия и построить детальную «карту» сверхтонких взаимодействий короткоживущих бирадикалах [6].

Реакция фотоиндуцированного внутримолекулярного переноса электрона имеет первостепенное значение для транспорта заряда в биологических и синтетических системах. Перенос электрона был детально изучен в пептиде His-Glu-Tyr-Gly (1) и конъюгате His-Gln(BP)-Tyr-Gly (2) с бензофеноном (BP) в качестве фотоактивного акцептора электрона и остатками His или Tyr в качестве доноров [7].

При исследовании кинетики ХПЯ и полевой зависимости ХПЯ для реакции переноса электрона в реакциях с участием серии флавин-триптофановых диад, связанных олигопролиновыми цепями, было выявлено два конкурирующих пути формирования ХПЯ: внутримолекулярный, протекающий через стадию формирования компактного бирадикала или бимолекулярный посредством межмолекулярного переноса электрона. Полученные результаты подчеркивают ключевую роль пролиновой транс-цис изомеризации как эффективного инструмента модуляции расстояния между донором и акцептором, что открывает новые возможности для изучения динамики сворачивания белков и процессов направленного переноса электрона в биомолекулярных системах.

Благодарности: работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-10103), и (грант № 25-23-00607).

Литература:

- [1] Ivanov K. L., Pravdivtsev A. N., Yurkovskaya A. V., Vieth H.-M., Kaptein R. The role of level anti-crossings in nuclear spin hyperpolarization // *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. – 2014. – 81. – 1-36. DOI: 10.1016/j.pnmrs.2014.06.001
- [2] Zhukov I. V., Kiryutin A. S., Yurkovskaya A. V., Grishin Y. A., Vieth H.-M., Ivanov K. L. Field-cycling NMR experiments in ultra-wide magnetic field range: relaxation and coherent polarization transfer // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – 20, 18. – 12396-12405. DOI: 10.1039/C7CP08529J
- [3] Kozinenko V. P., Kiryutin A. S., Yurkovskaya A. V. Polarizing insensitive nuclei at ultralow magnetic fields using parahydrogen: A facile route to optimize adiabatic magnetic field sweeps // *The Journal of Chemical Physics*. – 2022. – 157, 17. – 174201. DOI: 10.1063/5.0107622
- [4] Kozinenko V. P., Kiryutin A. S., Yurkovskaya A. V. SLIC-SABRE at Microtesla Fields Enables High Levels of Nuclear Spin Polarization Without Magnetic Shielding // *Chemistry–Methods*. – 2025. – 5, 5. – e202400060. DOI: 10.1002/cmt.202400060
- [5] Kiryutin A. S., Markelov D. A., Matsulevich Z. V., Kosenko I. D., Kireev N. V., Godovikov I. A., Yurkovskaya A. V. Microtesla Signal Amplification by Reversible Exchange Enables Simultaneous over 5% Polarization of ^{77}Se and ^{15}N at Natural Abundance in a Selenium–Nitrogen Heterocycle // *Journal of the American Chemical Society*. – 2025. – 147, 26. – 23113–23119. DOI: 10.1021/jacs.5c06450
- [6] Zhukov I., Fishman N., Lukzen N., Klein J., Steiner U. E., Lambert C., Yurkovskaya A. Simulation of electron and nuclear spin dynamics in many-spin charge-separated states // *The Journal of Chemical Physics*. – 2025. – 162, 5. DOI: 10.1063/5.0244106
- [7] Fishman N. N., Herr K., Morozova O. B., Zhukov I. V., Geniman M. P., Brodrecht M., Wissel T., Buntkowsky G., Yurkovskaya A. V. CIDNP study of photoinduced electron transfer in His-Glu-Tyr-Gly peptide and its conjugate His-Gln(BP)-Tyr-Gly // *Scientific Reports*. – 2025. – 15, 1. – 20135. DOI: 10.1038/s41598-025-04831-6

Фотокаталитическая генерация активных форм кислорода в газовой фазе и их воздействие на аэрозольные микроорганизмы

Судьин В.В.¹, Григорьев В.В.², Першин Н.А.³

1 – ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, Москва, Россия

2 – ООО «Завод Аэролайф», Москва, Россия

3 – Московский физико-технический институт, Москва, Россия

sudin.v@airlife.ru

Фотокаталитическая генерация АФК в газовой фазе рассматривается как перспективный подход к обеззараживанию воздуха без введения реагентов. Однако для практического применения требуются количественные данные по образованию пероксидов и связи «состав фотокатализатора — режим облучения — время контакта — биоцидный эффект».

Выполнен комплекс экспериментов по количественному изучению газофазной генерации пероксидов (H_2O_2) и оценке биоцидной эффективности фотокаталитических систем при обработке бактериального аэрозоля. Исследованы ZnO (коммерческий, ЧДА) и TiO_2 Hombikat UV100 (Германия) в нескольких модификациях: исходный, в полимерной матрице ПММА [1], модифицированный наночастицами Ag [2] и с фторированной поверхностью [3].

Фотокаталитические испытания проводили в проточном фотореакторе: герметичная прозрачная ёмкость объёмом 500 мл со сменной пластиной фотокатализатора и массивом светодиодов (12 шт. по 3 Вт). Воздух пропускали вдоль поверхности пластины; расстояние от LED до пластины – 30 мм. Основной диапазон облучения: 360-370 нм; дополнительно использовали 440 и 490 нм для проверки активности в видимом диапазоне.

Скорость генерации H_2O_2 определяли при пропускании воздуха с влажностью 40% (задавали барботажем через раствор NaCl) при 25 °С. Газ после реактора барботировали через охлаждённую льдом воду; концентрацию пероксидов измеряли хемилюминесцентно (люминол + пероксидаза хрена). Показано, что ZnO генерирует пероксиды существенно быстрее, чем TiO_2 : $2,2 \times 10^{-9}$ и $7,7 \times 10^{-10}$ моль/мин соответственно; оценочная концентрация пероксидов в воздухе составила 21,4 и 7,5 ppm.

Биоцидную активность оценивали в газовой фазе при пропускании бактериального аэрозоля через фотокаталитическую ячейку. В качестве биосенсора использовали тест-систему «Эколюм» (люминесцентные бактерии), регистрируемую хемилюминометром. Эффект определялся тремя параметрами: тип фотокатализатора, мощность облучения и время контакта аэрозоля с зоной генерации АФК. Экспериментально разделён вклад УФ и вклад фотокатализа: одно УФ-облучение (360 нм) без катализатора при максимальной мощности снижало долю выживших до ~12%, поэтому для сравнительных серий выбирали мощность, не дающую выраженного «чисто УФ» эффекта.

Добавление фотокатализатора резко усиливало инактивацию, причём зависимость от состава была существенной. В сравнительных условиях TiO_2 демонстрировал более высокую биоцидную активность, чем ZnO: для ZnO доля выживших в аэрозоле составляла 10%, тогда как для TiO_2 в тех же условиях наблюдали полную инактивацию. Увеличение мощности

УД-III-02

облучения повышало эффективность стерилизации. Сокращение времени пребывания аэрозоля в ячейке (разбавление потока воздухом) приводило к падению эффекта: при 20,3 с эффективность составляла 89,1%, при 6,1 с – 48,3%. Между модификациями Nombikat UV100 выявлены различия: наиболее эффективной оказалась фторированная поверхность; введение TiO_2 в матрицу ПММА незначительно влияло на активность. В видимом диапазоне отмечена слабая активность при 440 нм; при 490 нм биоцидный эффект не наблюдался. Наиболее выраженный эффект в видимом свете демонстрировал образец TiO_2 , модифицированный Ag (таблица 1).

Отдельно показано не прямое действие АФК: увлажнённый воздух, прошедший через ячейку, смешивали с бактериальным аэрозолем без контакта аэрозоля с фотокатализатором. При времени контакта 15 с фиксировали биоцидный эффект (снижение люминесценции на ~60%); аналогичный эффект наблюдали при воздействии обработанного воздуха на бактериальную суспензию.

Таблица 1 – эффективность инактивации бактериального аэрозоля, %

Длина волны \ Фотокатализатор	360 нм	440 нм	490 нм
TiO_2	89,1	2,1	0
TiO_2 -ПММА	91,4	4,4	0
TiO_2 -Ag	97,3	16,37	0
TiO_2 -F	98,8	12,5	0

Литература:

- [1] Li Y., Zhao H., Yang M. TiO_2 nanoparticles supported on PMMA nanofibers for photocatalytic degradation of methyl orange // *Journal of colloid and interface science*. – 2017. – Т. 508. – С. 500-507.
- [2] Садовников А. А. и др. Влияние аниона аммиачного комплекса серебра на активность сформированных in situ Ag/ TiO_2 2-катализаторов // *Neftehimia*. – 2024. – Т. 64. – №. 5. – С. 491-498.
- [3] Sadovnikov A. A. et al. Photocatalytically active fluorinated nano-titania synthesized by microwave-assisted hydrothermal treatment // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2015. – Т. 303. – С. 36-43.

Фотокаталитическое разложение органических соединений и бактерий в воде под действием полимер-стабилизированного наноструктурированного полититаноксида, модифицированного наночастицами серебра

Носкова А.С., Саломатина Е.В., Смирнова Л.А.

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

noskova_alna@ro.ru

Сохранение водных ресурсов планеты в условиях возрастающей антропогенной нагрузки на окружающую среду, различные кризисные ситуации, отсутствие очистных сооружений в отдаленной местности диктуют необходимость разработки и внедрения новых способов очистки воды, характеризующихся низкими эксплуатационными расходами, устойчивостью и минимальным обслуживанием. В качестве одного из перспективных методов можно рассматривать окислительно-восстановительный гетерогенный фотокатализ благодаря ряду положительных особенностей: возможности использования солнечного света для активации процессов при температуре, давлении и рН окружающей среды, возобновлению гетерогенного фотокатализатора. Наиболее распространенным фотокатализатором является диоксид титана (TiO_2) анатазной полиморфной модификации [1]. Под действием света в нем происходит негомолитический разрыв связи Ti-O , сопровождающийся одноэлектронным переходом $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$ с дальнейшим образованием активных форм кислорода (АФК), обеспечивающих разложение загрязнителей воды. Практическое применение порошкообразного TiO_2 сдерживается его активацией лишь УФ-излучением из-за высокого значения величины ширины запрещенной зоны (ШЗЗ) 3,2 эВ, рассеянием света на крупных частицах, быстрой рекомбинацией носителей заряда по реакции $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$ и, как следствие, относительно невысокой концентрацией АФК. Для усиления фотокаталитических свойств TiO_2 развиваются стратегии получения его в наноструктурированной форме, совмещения с другими полупроводниковыми оксидами и квантовыми точками, легирования атомами азота или наночастицами (НЧ) металлов. Эффективными для этих целей являются НЧ серебра, которые обеспечивают снижение ШЗЗ TiO_2 и, соответственно, расширение его рабочего диапазона длин волн до видимой области спектра [2].

В работе изучена фотокаталитическая активность полимер-стабилизированного наноструктурированного полититаноксида (ПТО), легированного НЧ серебра, в реакции разложения фенола, нитрофенола, азо-красителей и бактерий в водной среде. Наночастицы стабилизировали *in situ* из соответствующих прекурсоров в оптически прозрачных полимерных матрицах на основе поли(гидроксиэтилметакрилата) и его сополимеров с акрилонитрилом. Доказано, что НЧ ПТО в композициях характеризуются анатазной полиморфной модификацией и имеют размер ~ 10 нм, а НЧ Ag – 12-30 нм. Включение в структуру образцов на основе ПТО наночастиц серебра снижает ШЗЗ с 3,35 эВ до 2,00 эВ, и, соответственно, обеспечивает поглощение ими излучения в видимом диапазоне длин волн.

УД-III-03

Это открывает возможность использования для активации фотокатализаторов даже солнечного света, в котором доля видимого составляет около 43 %, а УФ – лишь 5 - 8 %.

Разложение фенола исследовали в водных средах при действии как УФ-, так и видимого света. Концентрация фенола в растворе составляла 0,001 г/мл. В качестве фотокатализаторов применяли композиции в виде порошков с размером частиц от 30 до 150 мкм. Массовое соотношение (фенол):(ПТО в фотокаталитической системе) в воде варьировали от 1:0,1 до 1:1. Наибольшую эффективность проявлял образец, содержащий 10 масс. % ПТО и 0,2 масс. % НЧ Ag, с размером частиц порошка в диапазоне от 58 до 80 мкм. Его оптимальная концентрация в растворе – (фенол):(ПТО в фотокаталитической системе) = 1:0,25. Содержание фенола в воде в течение 150 минут снижалось на 80 % и 90 % при использовании УФ- или видимого света, соответственно. Методом ИК-спектроскопии выявлено, что возможными промежуточными продуктами разложения фенола являются катехол, бензохиноны, 2-феноксилциклогекса-2,5-диенон, [1,1'-бифенил]-4-ол или тектохинон. Анализы общего содержания углерода в воде до и после завершения процесса, а также анализ содержания фенола в воде показали, что полное разложение загрязнителя происходило до CO_2 и H_2O .

Конверсия пара-нитрофенола (0,0045 г/л) в воде за 60 мин облучения видимым светом составляла 80 - 90 % при концентрации нанокомпозита в растворе 0,5 г/л. Фотокаталитическая активность образцов сохранялась в нескольких циклах использования.

Выявлена высокая бактерицидная активность композиций по отношению к *Escherichia coli* при концентрации фотокатализатора в воде – 0,5 г/ 100 мл. Образец содержал 10 масс. % наночастиц ПТО и 0,2 масс.%. НЧ Ag. Воздействие на зараженную воду естественным светом в течение 30 минут в присутствии композиции приводило к практически полному подавлению развития бактерий – на 95 – 98 %.

Разложение ароматических соединений и гибель бактерий в воде обеспечивают АФК – гидроксильные ($\cdot\text{OH}$) и супероксид-анион радикалы ($\text{O}_2^{\cdot-}$), образование которых доказано методом ЭПР-спектроскопии. Актинометрическим методом установлено, что квантовый выход этой реакции в композитах составляет ~50%, что существенно превышает квантовый выход порошкообразного TiO_2 .

Полученные результаты открывают перспективы использования любых природных источников воды, доступных в кризисных ситуациях.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 23-74-10069.

Литература:

- [1] Zhang, H. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO_2 / H. Zhang, J. F. Banfield // The Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – Vol. 104. – Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates. – № 15. – P. 3481-3487.
- [2] Rupa, A. V. Titania and Noble Metals Deposited Titania Catalysts in the Photodegradation of Tartazine / A. V. Rupa, D. Divakar, T. Sivakumar // Catalysis Letters. – 2009. – Vol. 132. – № 1-2. – P. 259-267.

Моделирование кинетики фотокаталитического окисления молекулярных примесей в воде

Лыжина К.Ю.¹, Фазлиев Т.Р.¹, Селищев Д.С.¹, Козлов Д.В.¹, Люлюкин М.Н.^{1,2}

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Институт органической и физической химии РАН, Казань, Россия

kseniya@catalysis.ru

Большое количество исследований по фотокатализу посвящено фотоокислению органических соединений в водных растворах, в частности, для решения проблемы загрязненности воды молекулярными примесями. Моделирование кинетики подобных процессов позволяет лучше описать закономерности и исследовать основные цепи превращений исходной примеси. Для такого описания наиболее широко применяется модель кинетики псевдо-первого порядка, или реже – модель Ленгмюра-Хиншельвуда, учитывающая адсорбцию молекул примеси на поверхность катализатора [1]. Такое «моделирование» часто ограничивается описанием профиля концентрации исходного загрязняющего вещества. Однако в ходе его превращения могут образоваться интермедиаты, даже более токсичные, чем исходное вещество. При этом их разложение может протекать сильно медленнее. В связи с этим важно исследовать кинетику всего процесса, уделяя внимание накоплению и превращению промежуточных продуктов. Кроме того, фотокаталитический процесс с участием поверхности гетерогенного фотокатализатора требует учёта этой поверхности; однако наиболее часто используемая модель кинетики псевдо-первого порядка не предполагает гетерогенности процесса, идеализируя реакционную схему. Для более точного моделирования необходимо учитывать распределение компонентов между объемом реакционной смеси и поверхностью катализатора.

Фотокаталитические эксперименты проводились в стеклянном термостатируемом (25 °С) реакторе объемом 170 мл при постоянном перемешивании суспензии катализатора (85 мг) в растворе окисляемого субстрата (муравьиной кислоты, формальдегида, метанола, гликольальдегида, этиленгликоля) с заданной концентрацией. Для облучения реакционной смеси использовался светодиодный источник с максимумом длины волны излучения 370 нм и интенсивностью 30 мВт см⁻². Анализ состава реакционной смеси проводился на высокоэффективном жидкостном хроматографе (Waters Acquity Arc, США) с использованием ион-эксклюзионной колонки Repromer H 4,6×250 мм (Dr.Maisch HPLC GmbH, Германия).

На примере окисления муравьиной кислоты (НСООН) в присутствии TiO₂ P25 показано применение различных моделей для описания кинетики данного процесса. Точность моделирования оценена с помощью определения скорректированного коэффициента детерминации (R^2). Модель кинетики псевдо-первого порядка, предполагающая экспоненциальное снижение концентрации НСООН, не дала адекватного описания экспериментальных данных ($R^2 = 0,929$). Модель Ленгмюра-Хиншельвуда описывает окисление НСООН до СО₂ как реакцию нулевого порядка в начале процесса, при малых концентрациях НСООН в конце превращения – как реакцию первого порядка, что является

УД-III-04

более точным описанием ($R^2 = 0,998$), однако при малых концентрациях расчетная кинетическая кривая не удовлетворяет экспериментальным значениям. Разработанная авторами «адсорбционная» модель учитывает распределение HCOOH между объемом реакционной смеси и поверхностью катализатора и, что оказалось наиболее важно, – взаимодействие адсорбированного субстрата с реакционноспособной частицей (h^+ или *OH) на поверхности [2, 3]. Произведение константы равновесия адсорбции и концентрации данных частиц, и константы скорости окисления HCOOH , принято постоянным. «Адсорбционная» модель позволила точно описать кинетику данного процесса ($R^2 = 1$), в том числе область малых концентраций. Применение модели Ленгмюра-Хиншельвуда с учетом взаимодействия субстрата с фотогенерированными реакционноспособными центрами на поверхности также показало высокую точность моделирования ($R^2 = 1$).

На примере окисления метанола и этиленгликоля показано поэтапное моделирование кинетики многоступенчатых процессов фотоокисления. Так, метанол последовательно превращается в формальдегид (HCHO) и муравьиную кислоту, которая затем окисляется до газообразных продуктов. Проведение экспериментов по фотоокислению промежуточных продуктов позволило определить константы скорости каждой стадии ($\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2$; $\text{HCHO} \rightarrow \text{HCOOH}$) и исключить их из числа варьируемых переменных в расчетах более сложных систем.

Применение «адсорбционной» модели позволило оценить заполнение поверхности в процессе окисления водорастворимых примесей. Накопление формальдегида становится причиной замедления окисления метанола по сравнению со скоростью в начале процесса, когда на поверхности еще нет образовавшихся промежуточных продуктов. В результате расчетов получены константы равновесия адсорбции каждого участника превращения, значения которых искажены по сравнению с экспериментально определенными в связи с нарушением адсорбционного равновесия в ходе фотокаталитического превращения [1].

Благодарности: Работа поддержана грантом Министерства науки и высшего образования РФ на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития (проект № 075-15-2024-646).

Литература:

- [1] Tran H.D., Nguyen D.Q., Do P.T., Tran U.N.P. // RSC Advances. 2023. Vol. 13. P. 16915-16925.
- [2] Megatiff L., Dillert R., Bahnemann D.W. // Catalysts. 2019. Vol. 9. P. 635.
- [3] Bloh J.Z. // Frontiers in Chemistry. 2019. Vol. 7. P. 128.

Лазерная каталитическая конверсия метана в этилен и водород

Пескова Е.Е.¹, Снытников В.Н.²

*1 – Национальный исследовательский Мордовский государственный университет,
Саранск, Россия*

*2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
e.e.peskova@mail.ru*

Разработка методов малотоннажной переработки природного газа в этилен и другие ценные продукты является важной научно-технологической задачей. Основная проблема переработки заключается в том, что при температуре, необходимой для активации метана (~ 1450 К), протекают реакции с образованием ацетилена, ароматических соединений, водорода и пиролитического углерода. Катализаторы позволяют снизить температуру процесса. Однако они ускоряют и другие реакции, а сами быстро дезактивируются вследствие зауглероживания. Перспективным направлением для решения этой задачи является использование лазерного излучения и создание лазерного каталитического реактора для неокислительной конверсии метана. Ключевой идеей создания подобного реактора является пространственное разделение стадий димеризации метана и пиролиза этана в одном аппарате, но при пониженной температуре для димеризации метана. Стадия димеризации метана протекает в слое катализатора с миллисекундными временами контакта. Каталитический слой нагрет теплопередачей от стенок. Он поглощает лазерное излучение высокой интенсивности, обеспечивая образование этана и водорода с высокой конверсией метана. Стадия пиролиза этана в этилен и другие ценные продукты протекает в газовой фазе при температуре стенки. Необходимая энергия вводится посредством обогрева стенок реактора.

Для численного исследования физико-химических процессов в таком реакторе был разработан специализированный комплекс программ [1], учитывающий кинетику радикальных цепных и гетерогенных реакций [2]. Верификация и примеры применения кода для задач лазерной каталитической термохимии приведены в [3].

В докладе представлены результаты численных расчетов процессов в основной реакционной зоне. В качестве примера приведем вариант с круглой трубой длиной 1 м диаметром 40 мм. В ней задан расход метана $24 \text{ м}^3/\text{час}$, давление на входе 4 атм. Температура стенок трубы и температура метана на входе в трубу 1223 К. Лазерное излучение мощностью 3000 Вт подается с торца по ходу метана. Оно поглощается в каталитическом слое длиной 6 см, сдвинутом относительно входа на 25 см. Энергия активации метана на катализаторе 140 кДж/моль. Температура катализатора под воздействием излучения составила 1305 К. Конверсия метана в этан и водород происходит в зоне с катализатором. На выходе из трубы конверсия метана составила 35 мас%, содержание этилена 18 мас%, этана 5 мас%, H_2 – 4 мас%. Изменение температуры стенок от 1023 К до 1223 К показало рост выходов C_2+ углеводородов и конверсии метана.

УД-III-05

Полученные численные результаты демонстрируют перспективность предложенного метода LNOCM для малотоннажной переработки метана в этилен и водород.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0033).

Литература:

- [1] Пескова Е.Е., Снытников В.Н. Программный комплекс LasChemFVM-2D для моделирования нестационарных дозвуковых потоков двухфазной реакционной среды. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 2024667038 от 19.07.2024. 2024.
- [2] Lashina E.A., Peskova E.E., Snytnikov V.N. Mathematical modeling of the homogeneous-heterogeneous non-oxidative CH₄ conversion: the role of gas-phase H or CH₃ // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2023. Vol. 136. pp. 1775-1789.
- [3] Пескова Е.Е. Математическое моделирование процессов лазерной термохимии. Автореферат диссертации на соискание ученой степени д.ф.-м.н., Саранск, 2024.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Секция 1

Фундаментальные основы и новые материалы

Секция 2

Фотокатализ для альтернативной энергетики

Секция 3

Механизмы и моделирование реакций, дизайн реакторов, практическое применение

СД- 01 ÷ СД-23

Карбоксилирование хиральных гомоаллиламинов фотохимически генерированным CO_2 анион-радикалом

Алексеев М.С., Кузнецов Н.Ю.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия
alekseev@ips.ac.ru

Классические способы введения CO_2 в молекулы органических соединений требуют использования металлоорганических реагентов или сильных оснований для создания C^- анионного реакционного центра. Современной альтернативой выступает мягкий и селективный метод карбоксилирования кратных связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{N}$ фотохимически генерированным анион-радикалом CO_2 . Эффективность метода была продемонстрирована на активированных [1] и неактивированных алкенах [2], однако субстраты с хиральным центром не исследовались.

В настоящей работе представлены результаты фотохимического карбоксилирования хиральных гомоаллиламинов, синтезированных с помощью новых аллилборирующих реагентов [3]. Был получен ряд алкил-, арил-, гетероарил-замещенных хиральных δ -аминокислот, которые далее были превращены в пиперидиноны, являющиеся прекурсорами биологически активные веществ, например, анабазина и кониина. При проведении реакции сохраняется энантиомерная чистота продуктов, что подтверждено методом хиральной ВЭЖХ.

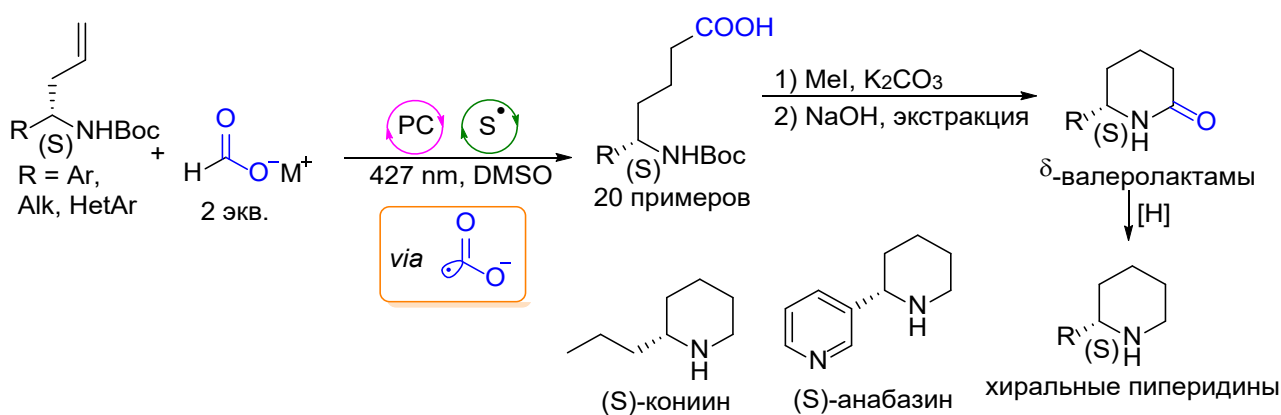


Схема 1. Фотохимическое карбоксилирование *N*-Boc-гомоаллиламинов.

Литература:

- [1] Alektiar S.N., Wickens Z.K. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143 P. 13022–13028.
- [2] Kobus-Bartoszewicz D. et al // Adv. Synth. Catal. 2025. V. 367. P. e202401326.
- [3] Alexeev M.S. et al. // Org. Biomol. Chem. 2024. V. 22. P.4680-4696.

Долгоживущие фотоиндуцированные состояния с разделением заряда в системах донор-линкер-акцептор: определение параметров спин-гамильтониана методом химической поляризации ядер (ХПЯ)

Жуков И.В.¹, Фишман Н.Н.¹, Луксен Н.Н.¹, Цзяньчжан Чжао², Ламберт К.³, Юрковская А.В.¹
 1 – Институт «Международный томографический центр» СО РАН, Новосибирск, Россия
 2 – State Key Laboratory of Fine Chemicals, Frontier Science Center for Smart Materials, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian, P. R. China
 3 – Institute of Organic Chemistry, University of Würzburg, Würzburg, Germany
 i.zhukov@tomo.nsc.ru

Долгоживущие фотоиндуцированные состояния с разделением заряда в молекулах вида (донор e^-)-линкер-(акцептор e^-), образующие при фотовозбуждении цвиттер-ионный бирадикал, интересны с точки зрения их использования в фотокатализе [1]. Нередко долгое (~ 1 мкс в растворе при н.у.) время жизни состояния с разделением заряда достигается за счёт спинового запрета реакции рекомбинации, например, когда исходное спиновое состояние пары неспаренных электронов (бирадикала) - триплетное, а основное состояние исходной молекулы – диамагнитное синглетное. В случае ненулевого обменного взаимодействия $|J_{ex} \cdot S_1 \cdot S_2| \neq 0$ в паре электронов, энергии синглетного E_S и триплетного E_T состояний бирадикала в нулевом магнитном поле отличаются на $|E_S - E_T| = |J_{ex}|$. Ранее было установлено управляющее воздействие магнитного поля на скорость рекомбинации бирадикала за счёт внутримолекулярного переноса электрона (см. работу [2]), обусловленное как когерентным (в области антипересечения уровней энергии E_S и E_T при равенстве энергий Зеемановского и обменного взаимодействий пары электронов), так и некогерентным (релаксационные переходы) смешиванием синглетного и триплетного состояний.

В докладе будут представлены примеры использования зависимости эффекта химической поляризации ядер (ХПЯ, или англ. Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization) от напряжённости внешнего магнитного поля, с целью определения значений параметров спин-гамильтониана – обменного и изотропного сверхтонкого взаимодействий – в долгоживущем фотоиндуцированном состоянии с разделением заряда (см. пример в [3]). Ключевым отличием метода ХПЯ по сравнению с методом оптического детектирования MARY (англ. Magnetic field Affected Reaction Yield) и время-разрешённого ЭПР является то, что, зная мультиплетность исходного состояния фотоиндуцированного бирадикала, по знаку наблюдаемого эффекта ХПЯ можно определить знак обменного взаимодействия J_{ex} . Например, на рис.1. приведены полевые зависимости эффекта ХПЯ соединения донор-линкер-акцептор PTZ-Ph₂Me-AQ, (обратимо) демонстрирующие противоположный знак эффекта при температуре 50 и 27 °С, что, предположительно, связано с изменением конформации фотоиндуцированного бирадикала, наследуемой им от исходной диамагнитной молекулы.

СД-02

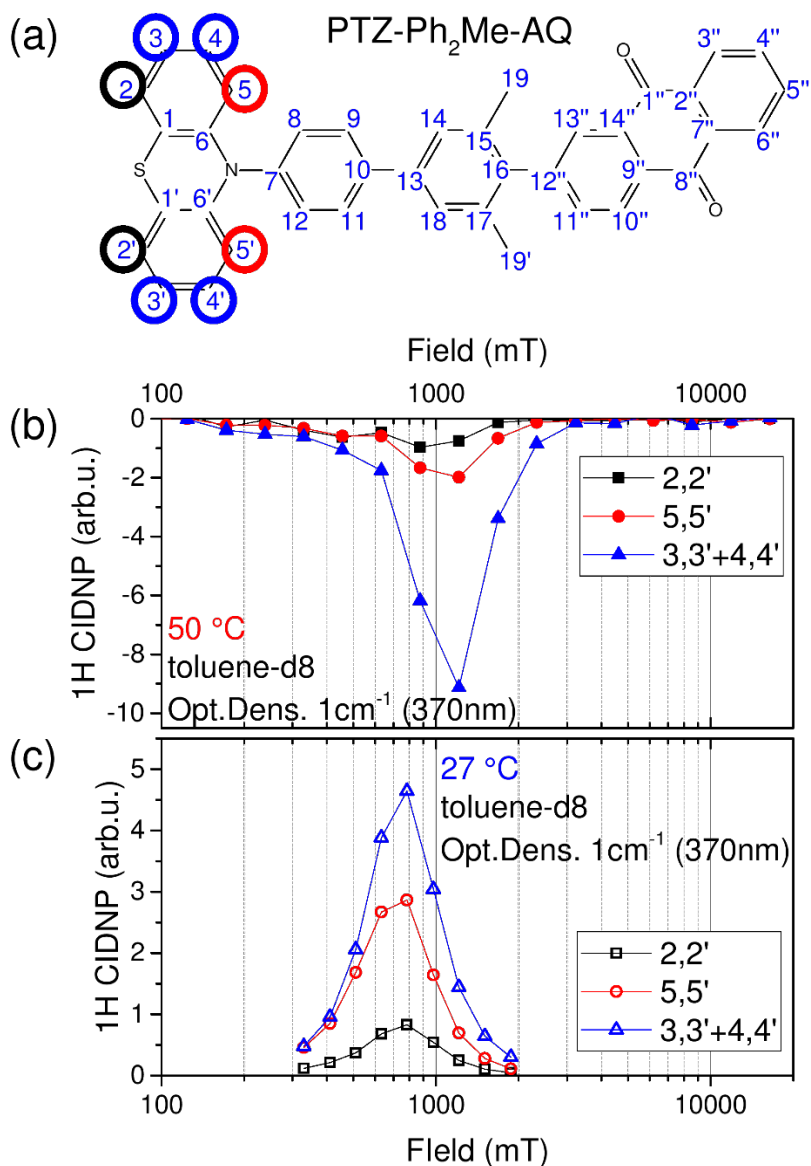


Рис. 1. (a) Структура молекулы донор-линкер-акцептор PTZ-Ph₂Me-AQ. (b,c) полевые зависимости эффекта ХПЯ (англ. CIDNP) для различных протонов PTZ-Ph₂Me-AQ в реакции обратимого фотоиндуцированного переноса электрона в толуоле-d₈ при температурах 50 °C (b) и 27 °C (c). Экстремум эффекта ХПЯ наблюдается при совпадении величин энергий Зеемановского $|\gamma_e B_{max}|$ и обменного $|J_{ex}|$ взаимодействия пары электронов: $|\gamma_e B_{max}| = |J_{ex}|$.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-10103).

Литература:

- [1] Fukuzumi S. New development of photoinduced electron-transfer catalytic systems // Pure and Applied Chemistry. – 2007. – Т. 79, № 6. – С. 981-991.
- [2] Steiner U. E., Schäfer J., Lukzen N. N., Lambert C. J-Resonance Line Shape of Magnetic Field-Affected Reaction Yield Spectrum from Charge Recombination in a Linked Donor–Acceptor Dyad // Journal of Physical Chemistry C. – 2018. – Т. 122, № 22. – С. 11701-11708.
- [3] Zhukov I., Fishman N., Lukzen N., Klein J., Steiner U. E., Lambert C., Yurkovskaya A. Simulation of electron and nuclear spin dynamics in many-spin charge-separated states // The Journal of Chemical Physics. – 2025. – Т. 162, № 5.

СД-03

Протонированные гидратированные формы слоистого ниобата $\text{RbNdNb}_2\text{O}_7$: получение, реакционная способность и фотокаталитическая активность

Журавлев И.А., Курносенко С.А., Силуков О.И., Зверева И.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
st128854@student.spbu.ru

Ионообменные слоистые перовскитоподобные оксиды являются перспективными гетерогенными фотокатализаторами процессов генерации водорода и очистки водных сред от органических загрязнителей. Одной из их уникальных особенностей является наличие химически активного межслоевого пространства, способного участвовать в реакциях ионного обмена и интеркаляции [1]. В частности, на основе исходных слоистых перовскитоподобных оксидов, содержащих в межслоевом пространстве щелочные катионы, в водных растворах кислот могут быть получены их так называемые протонированные формы. Последние представляют интерес для использования в гетерогенном фотокатализе как сами по себе, так и в качестве прекурсоров для получения гибридных неорганo-органических материалов, перовскитных нанослоёв и композитов на их основе. Повышенная фотокаталитическая активность протонированных слоистых перовскитоподобных оксидов и их производных связывается с вероятным функционированием их межслоевого пространства как дополнительной реакционной зоны в фотокаталитическом процессе наряду с внешней поверхностью кристаллов [1]. При этом важным параметром, влияющим на реакционную способность и фотокаталитическую активность подобных материалов, является количество и характер связывания межслоевых молекул воды. В частности, ранее в нашей научной группе на основе ниобатов $A'A_2Nb_3O_{10}$ ($A' = \text{K, Rb, Cs}$; $A = \text{Ca, Sr, Pb}$) было получено и охарактеризовано несколько протонированных гидратированных форм состава $\text{HA}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (так называемые α -, β - и γ -формы) [2,3], существенно различающихся по химической и фотокаталитической активности.

Настоящий доклад посвящён получению и исследованию физико-химических свойств различных протонированных гидратированных форм другого родственного ниобата $\text{RbNdNb}_2\text{O}_7$. Синтез исходного щелочного ниобата осуществлялся по высокотемпературной твердофазной технологии, а его протонированных гидратированных форм – путём ионного обмена в растворе азотной кислоты (α -форма), а также последующей гидротермальной обработки водой в лабораторных автоклавах (β -форма) и термической пост-обработки (γ -форма). Реакционная способность полученных соединений исследовалась в процессах интеркаляции *n*-бутиламина и графтинга метанола, а фотокаталитическая активность – в реакции получения водорода из водно-метанольного раствора. Соединения были охарактеризованы с использованием методов порошкового рентгенодифракционного анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния, термогравиметрии, энергодисперсионного рентгеновского и CHN-анализа. Было установлено, что α -форма ниобата содержит слабосвязанную межслоевую воду, легко вступает в реакции интеркаляции и графтинга органических соединений, а также проявляет относительно высокую

СД-03

фотокаталитическую активность. Напротив, интеркалированные молекулы воды в β -форме оказываются прочно связанными в межслоевом пространстве, а сам ниобат является химически инертным по отношению к реакциям с органическими веществами, а также демонстрирует пониженную фотокаталитическую активность. Дегидратированная форма ниобата (γ -форма) также практически не вступает в реакции интеркаляции и графтинга в безводной среде, однако в присутствии воды претерпевает гидратацию, приводящую к повышению химической и фотокаталитической активности. Таким образом, на примере ниобата $\text{RbNdNb}_2\text{O}_7$ была показана возможность получения трёх различных протонированных гидратированных форм, характер влияния межслоевой воды на физико-химические свойства которых согласуется с описанным ранее для родственных ниобатов $\text{A}'\text{A}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 22-73-10110-П) с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Нанотехнологии», «Физические методы исследования поверхности», «Диагностика функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники», «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Инновационные технологии композитных наноматериалов».

Литература:

- [1] Rodionov I.A., Zvereva I.A. Photocatalytic activity of layered perovskite-like oxides in practically valuable chemical reactions // Russian chemical reviews. 2016. Vol. 85. № 3. P.248–279.
- [2] Shelyapina M.G. et al. ^1H NMR study of the $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ photocatalyst with different hydration levels // Molecules. 2021. Vol. 26(19). № 5943.
- [3] Kurnosenko S.A. et al. Optimization of methods for synthesis and protonation of layered perovskite-structured photocatalysts $\text{APb}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (A = Rb, Cs) // Glass physics and chemistry. 2023. Vol. 49. № 2. P.160–166.

Фотокаталитические и адсорбционные свойства композитных материалов на основе нитрида углерода с увеличенной поверхностью

Кожуркин К.Д., Андрейков Е.И., Русинов Г.Л.

Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург, Россия

korsar207s@yandex.ru

Графитированный нитрид углерода (g-C₃N₄) и азотсодержащие двумерные углеродные структуры активно исследуются как перспективные материалы для электрохимических устройств, фотокатализаторов для обезвреживания загрязнений и отходов, катализаторов органических реакций и носителей для металлических катализаторов.

Для улучшения их свойств разрабатываются композитные материалы с высокой удельной поверхностью, которые могут эффективно работать в диапазоне видимого света. В этом исследовании такие бинарные композиты на основе мезопористого углерода и нитрида углерода были получены методом пиролиза смеси глицеролата цинка и меламина, с последующим удалением из полученного композита оксида цинка кислотной обработкой. (Схема 1)

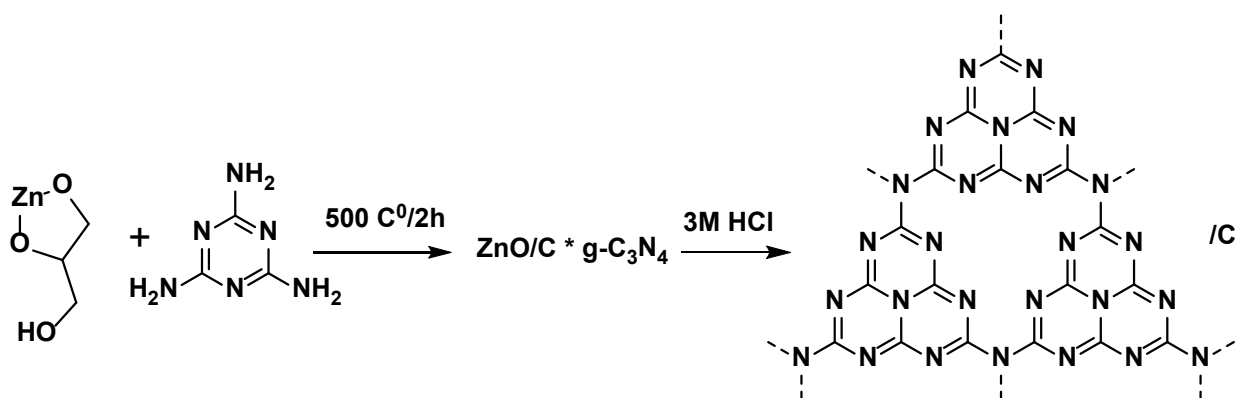


Схема 1. Схема синтеза композитов

Проведено сравнительное исследование сорбционной и каталитической активности полученных материалов, показан синергический эффект адсорбции и фотокатализа для образцов с повышенным значением удельной поверхности по сравнению с немодифицированным нитридом углерода. Проведено исследование полученных композитов углерод/нитрид углерода методами элементного анализа, ИК- и УФ-спектроскопии, электронной микроскопии и изучения пористой структуры.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (124020100137-7, 125021302074-7)

Гиперполяризация комплексов $\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ и $\text{Ir}(\text{H})_2(\text{Py})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ при фотоактивации обратимого лигандного обмена с $p\text{-H}_2$

Сковпин И.В.¹, Кононенко Е.С.^{1,2}, Коптюг И.В.¹

1 – Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

elizaveta.kononenko@tomo.nsc.ru

Приложения методов ядерного магнитного резонанса и магнитно-резонансной томографии, обладая высокой востребованностью в науке, медицине и промышленности, имеют существенный недостаток – низкая чувствительность. Этот недостаток обусловлен низкой энергией взаимодействия ядерных спинов с магнитным полем по сравнению с кТ. Как следствие, разница населенностей ядерных спиновых состояний, определяющая интенсивность сигнала ЯМР и МРТ, оказывается невысокой.

Активно развивающимся направлением, позволяющим эффективно решать проблему низкой чувствительности ЯМР и МРТ, является создание неравновесной населенности спиновых состояний (гиперполяризации) при помощи обратимого лигандного обмена с параводородом ($p\text{-H}_2$) известного как SABRE (Signal Amplification by Reversible Exchange) [1]. Существенным преимуществом данного подхода, с одной стороны, является сохранение структурной целостности молекулы-мишени, с другой – широкая вариативность как молекул-мишеней, так и ядер, для которых создается неравновесная населенность.

На сегодняшний день создание гиперполяризации методом SABRE как правило ограничено использованием иридиевого комплекса $\text{Ir}(\text{COD})(\text{Imes})\text{Cl}$ (COD – 1,5 циклооктидиен, 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазол-2-илиден) в качестве предкатализатора [2]. Это обусловлено тем, что в растворе метанола при комнатной температуре данный комплекс способен одновременно обратимо координировать $p\text{-H}_2$ и молекулы-мишени (как правило, азотсодержащие гетероциклические соединения, Py и т.д.), что приводит к накоплению в растворе свободной формы молекул-мишеней в гиперполяризованном состоянии. В то же время, изменение природы молекулы-мишени требует подбора экспериментальных условий (температура, растворитель, конкурирующий лиганд и т.д.) для создания обратимого обмена. Вместе с тем, под действием ультрафиолетового излучения (УФ) (~ 360 нм) некоторые комплексы иридия (например, $\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ или $\text{Ir}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$) способны к элиминированию лигандов (H_2) из координационной сферы. Таким образом, использование УФ излучения потенциально может способствовать снижению зависимости метода от трудоёмкой процедуры подбора экспериментальных условий, необходимых для реализации обмена.

В работе исследовалась возможность использования УФ излучения ($\lambda \sim 370$ нм) для создания/стимулирования лигандного обмена в контексте генерации гиперполяризованных молекул методом SABRE. В качестве катализаторов SABRE использовались комплексы иридия $\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ и $\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Py})\text{Cl}$, образующиеся при взаимодействии $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ с PPh_3 и $\text{PPh}_3 + \text{Py}$ в стехиометрическом соотношении в присутствии H_2 . Исследование оптических свойств

СД-05

этих комплексов в диапазоне 200-1000 нм, показало наличие полос поглощения в диапазоне 300-500 нм. Было найдено, что барботирование раствора $p\text{-H}_2$ в слабом магнитном поле Земли с облучением УФ (370 нм) и последующим адиабатическим переносом образца в спектрометр ЯМР позволяет добиться двухкратного увеличения интенсивности сигналов гиперполяризации от гидридных лигандов дигидридных комплексов $\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ и $\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Py})\text{Cl}$. Для $\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Py})\text{Cl}$ дополнительно наблюдалось увеличение интенсивности сигналов ЯМР свободного Py (~ 4 раза). Таким образом, впервые было показано, что прямое УФ-возбуждение связи металл-лиганд может приводить к стимулированию лигандного обмена, необходимого для эффекта SABRE.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 25-23-01149.

Литература:

- [1] R. W. Adams, J. A. Aguilar, K. D. Atkinson, M. J. Cowley, P. I. Elliott, S. B. Duckett, G. G. Green, I. G. Khazal, J. Lopez-Serrano and D. C. Williamson, *Science*, 2009, 323, 1708.
- [2] Oleg G. Salnikov, Dudari B. Burueva, Ivan V. Skovpin, *Mendeleev Communications*, 33,2023, 583-596.
Igor V. KoptuyugS. B. Duckett, N. J. Wood, *Cord. Chem. Rev.*, 2008, 252, 2278-2291.
- [3] Gregory L. Geoffrey, Ronald Pierantozzi, *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 25, 8054–8059
- [4] Gregory L. Geoffrey, Ronald Pierantozzi, Harry B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 14, 3933–3936

Проблемы глубокого селективного фотокаталитического окисления 5-гидроксиметилфурфурала на оксогалогенидах висмута

Корепанов В.Е., Светличный В.А.

Томский государственный университет, Томск, Россия

corepanov.vyacheslaw@yandex.ru

Фотокаталитические (ФК) процессы занимают важное место при решении задач: очистке окружающей среды, восстановлении CO_2 , получения экологического безопасного топлива, а также переработке биомассы [1]. Из веществ, содержащихся в биомассе: фруктоза, глюкоза и целлюлоза, получают 5-гидроксиметилфурфураль (ГМФ). ГМФ, из-за наличия фуранового кольца, гидроксильной и альдегидной групп, которые можно окислять, является универсальной молекулой-платформой для получения ряда продуктов с высокой добавленной стоимостью: 2,5-диформилфурана (ДФФ), 5-гидроксиметилфуранкарбоновой (ГМФКК), 5-формилфуранкарбоновой (ФФКК), 2,5-фурандикарбоновой (ФДКК) кислот. Чаще всего ФК окисление ГМФ проводят до ДФФ в среде апротонных полярных растворителей с высокими значениями конверсии субстрата и выхода целевого продукта. Получение продуктов глубокого окисления ГМФ с высокой добавленной стоимостью (ФФКК и ФДКК) в таких растворителях затруднено из-за невозможности гидратации карбонильной группы с образованием геминального диола, являющегося важным промежуточным соединением в окислении альдегидной группы до карбоксильной [2]. В связи с этим перспективно проводить селективное окисление ГМФ до продуктов с высокой добавленной стоимостью в водных средах, что отвечает принципам зеленой химии.

Среди разнообразных фотокатализаторов для ФК окисления ГМФ в последнее время привлекают внимание слоистые оксогалогениды висмута со структурой $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{X}_z$ (BiOX), где $\text{X} - \text{Cl, Br, I}$ [3]. Наноструктуры BiOX , их твердые растворы, а также композиты на их основе перспективны и во многих других ФК приложениях [4, 5]. В работе [6] нами были протестированы ФК свойства оксогалогенидов висмута, полученных методом лазерного синтеза, в процессе селективного окисления ГМФ в щелочных водных растворах. Катализаторы показали хорошую эффективность в фотоокислении ГМФ: достаточно высокие значения конверсии субстрата и селективности окисления до ФДКК (рис. 1б).

Однако было установлено, что в результате ионного обмена с карбонатом натрия Na_2CO_3 , используемым в качестве щелочного агента, происходит трансформация BiOX в карбонат висмута. $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ и ионы галогена продолжают работать в качестве фотокатализатора на средних и высоких степенях превращения ГМФ. По характеру изменения кривых суммарной селективности по целевым продуктам от степени конверсии видно, что на процесс окисления ГМФ оказывают сильное влияние выходящие в объем реакционной среды галогенид-ионы и/или их кислородсодержащие анионы, образовавшиеся в ходе ФК эксперимента (рис. 1а).

Помимо целевых продуктов, при окислении ГМФ на всех стадиях процесса также происходит его разложение (рис. 1г). Были обнаружены и идентифицированы продукты, образующиеся при раскрытии фуранового кольца: малеиновая и фумаровая кислота

(продукты С4), а также продукты отщепление заместителей фуранового кольца (продукты С1), выходы которых представлены на рис. 1в. На основе общих представлений и полученных данных о побочных продуктах была предложена схема фотокаталитического окисления ГМФ с учетом неселективных процессов разрушения целевых продуктов (рис. 1д).

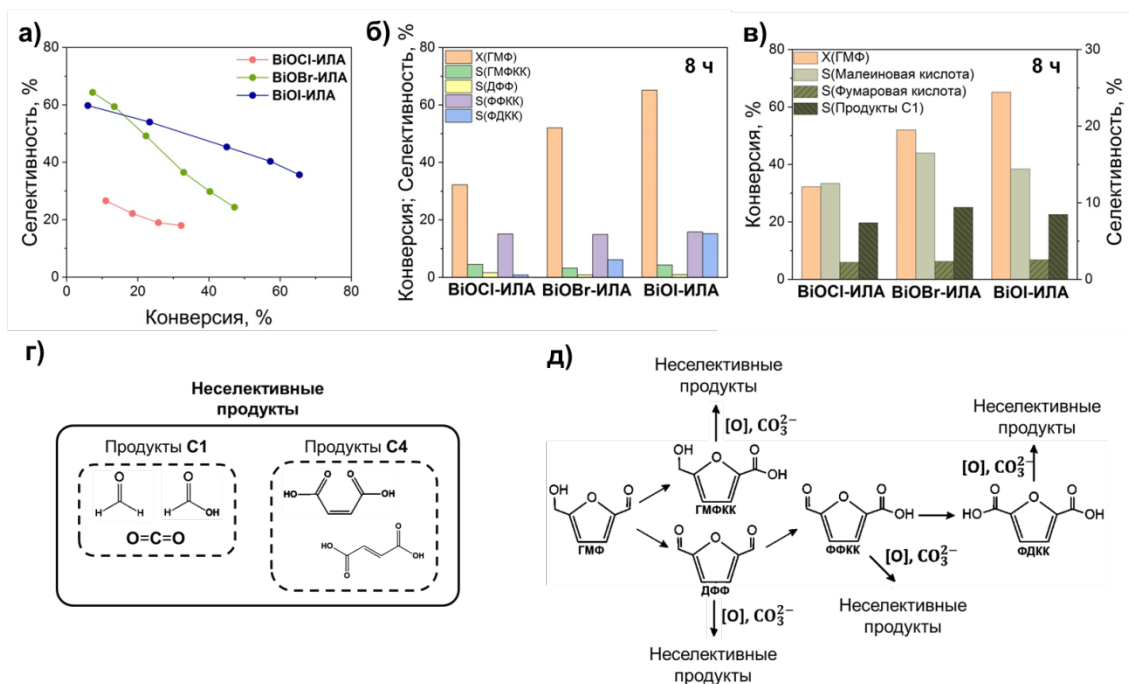


Рис. 1. (а) Суммарная селективность по целевым продуктам, гистограммы селективности окисления: (б) по целевым и (в) неселективным продуктам фотоокисления ГМФ в присутствии ВиОХ; (г) неселективные продукты фотоокисления ГМФ и (д) предполагаемая схема ФК окисления ГМФ с учетом неселективных процессов

В данной работе проведена оптимизация условий ФК эксперимента, направленная на увеличение стабильности фотокатализаторов на основе оксогалогенидов висмута в щелочной среде, путем выбора вида и концентрации щелочных агентов при сохранении высоких значений конверсии и селективности. В работе также рассматриваются механизмы неселективного окисления ГМФ, роль различных фотогенерированных активных частиц в этом процессе, и обсуждаются способы повышения селективности процесса по целевым продуктам глубокого окисления.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Развития Томского Государственного Университета (Приоритет 2030).

Литература:

[1] Imam S.S., Adnan R., Kaus N.H.M. // J. Environ. Chem. Eng. 2021. Vol. 9. is.4. P. 105404
 [2] Li C., Li J., Qin L., Yang P., Vlachos D.G. // ACS Catalysis. 2021. Vol. 11. is. 18. P. 11336-11359.
 [3] Jimenez-Relinque E., et al. // J. Photochem. Photobiol. A Chem. 2024. Vol. 452. P. 115554.
 [4] Arumugam M., Choi M.Y. // J. Ind. Eng. Chem. 2020. Vol. 81. P. 237–268.
 [5] Meng S., et al. // J. Hazard. Mater. 2018. Vol. 358. P. 20–32.
 [6] Korepanov V., et al. // Nanomaterials. 2024. Vol. 14. P. 1995.

Квантово-химическая оценка энергий активации в каталитическом цикле фоторедокс-индуцируемого арилирования изонитрилов

Курцевич Е.А.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
eak123@tpu.ru*

В настоящее время фоторедокс-катализ является перспективной стратегией получения промежуточных соединений в относительно мягких условиях. Энергия света в данном случае используется для возбуждения фоторедокс-каталитической системы с дальнейшим переносом электрона на молекулу реагента [1]. Особый интерес с данной точки зрения представляют реакции с высокоактивными реагентами, например, иодониевыми солями, где трансфер электрона приводит к формированию электронейтральных радикальных частиц [2].

В данной работе проведена теоретическая оценка энергий активации элементарных актов каталитического цикла фоторедокс-индуцируемой реакции арилирования изонитрилов иодониевыми солями в рамках теории функционала плотности, основываясь на экспериментальных результатах, представленных в статье [3]. Однако в [3] не были детально рассмотрены термодинамика и кинетика процесса, что важно для построения дальнейшей синтетической стратегии. Изучение механизма процесса актуально для управления селективностью протекания реакции и оптимизации условий её проведения, а также для определения термодинамики процесса без проведения трудоёмких экспериментов. В качестве функционала выбран WB97X с дисперсионной поправкой D3, метод X2C, учитывающий релятивистские эффекты, с использованием соответствующим образом модифицированного базисного набора X2C-TZVPall (трехэкспоненциальный, без псевдопотенциалов для остовных электронов). Растворителем в реакции выступает ацетонитрил, учёт которого был произведён с помощью континуальной модели smd. Расчёты проводились в программном пакете Orca 6.0.0.

Изучение механизма процесса одноэлектронного переноса и оценка его энергий активации в реакции арилирования изонитрилов обеспечит возможность дизайна новых катализаторов для увеличения селективности и полноты протекания реакции.

Литература:

[1] Alabugin I. [et al] // J. Am. Chem. Soc. 2024. V.146. P. 27233-27254.

[2] Yoshimura A, Zhdankin V. // Chem. Rev. 2024. V. 124. № 19. P. 11108-11186.

[3] Metalnikova N. [et al] // Beilstein J. Org. Chem. 2025. V.21. P. 1480-1488.

Фотопротируемая 1,2-радикальная миграция арильной группы в мезоионных соединениях – пиридазин-1-ий-3-олатах

Лебедев Д.С.^{1,2,3}, Андресюк А.А.¹, Харламова А.Д.¹, Абель А.С.¹, Иванова О.А.¹, Белецкая И.П.¹

*1 – Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия*

*2 – Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского, Российская академия наук,
Москва, Россия*

*3 – Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва,
Россия
1733192@bk.ru*

1,2-Радикальные миграции арильных групп представляют собой уникальный класс химических превращений, открывающий широкие возможности для направленной реорганизации структуры и получения различных арилзамещенных соединений [1]. Несмотря на значительное количество работ в данной области, 1,2-*N,N'*-радикальные миграции арильных групп остаются малоизученными процессами [2].

Мезоионные соединения – это цвиттер-ионные гетероциклические соединения, структуру которых невозможно описать ковалентными или ионными формулами из-за делокализации положительного и отрицательного зарядов. Несмотря на то, что они являются ароматическими соединениями, для мезоионных соединений более всего изучена их способность вступать в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения [3]. При этом в химии этого уникального класса гетероциклических соединений, на сегодняшний день, остается много белых пятен. Объектом нашего исследования явились почти неизученные шестичленные мезоионные соединения на основе пиридазина, впервые полученные Катрицким с коллегами в 1975 г.

В данной работе была открыта фотохимическая перегруппировка пиридазин-1-ий-3-олатов **1**, протекающая как 1,2-*N,N'*-радикальная миграция арильной группы (Рис. 1). При облучении мезоионных соединений **1** синим светом с длиной волны 450 нм (30 Вт) в метаноле в мягких условиях при комнатной температуре наблюдается 1,2-миграция арильной группы, приводящая к образованию изомерных исходным мезо-ионным соединениям **1** - пиридазин-3-онам **2**. Реакция протекает с количественными выходами вне зависимости от природы и положения заместителей в арильных группах соединений **1a-f**. Мезоионные карбоновые кислоты **1a-f**, обладающие галоген-, алкокси- и алкильными заместителями в ароматических фрагментах, были успешно вовлечены в перегруппировку. Однако при введении в данную реакцию мезоионных соединений **1**, содержащих в 4-ом положении сложноэфирную группу, наблюдается снижение выходов пиридазин-3-онов **2g-l**.

Предполагаемый механизм данной нефильной перегруппировки включает в себя переход пиридазин-1-ий-3-олата **1** в возбужденное бирадикальное состояние **3** под действием синего света. Последующая атака N(2)-центрированным радикалом по *ипсо*-положению арильной (Ar') группы приводит к генерации нового C,O-центрированного бирадикала **4**. Далее напряженный 1,2-дiazаспиро[2.5]окта-4,6-диенильный интермедиат **4**

СД-08

претерпевает 1,2-арильный сдвиг за счет гомолитического раскрытия трехчленного цикла по связи C-N(1) с одновременным восстановлением ароматичности и получением пиридазин-3-она **2**. Одним из аргументов в пользу предложенного механизма служит образование одновременно с продуктом **2** - побочного продукта **5** при проведении исследуемой реакции в 1,4-диоксане. По-видимому, продукт **5** может образовываться в результате перехвата бирадикала **3** 1,4-диоксаном, для которого хорошо известна его способность давать C-центрированные радикалы.

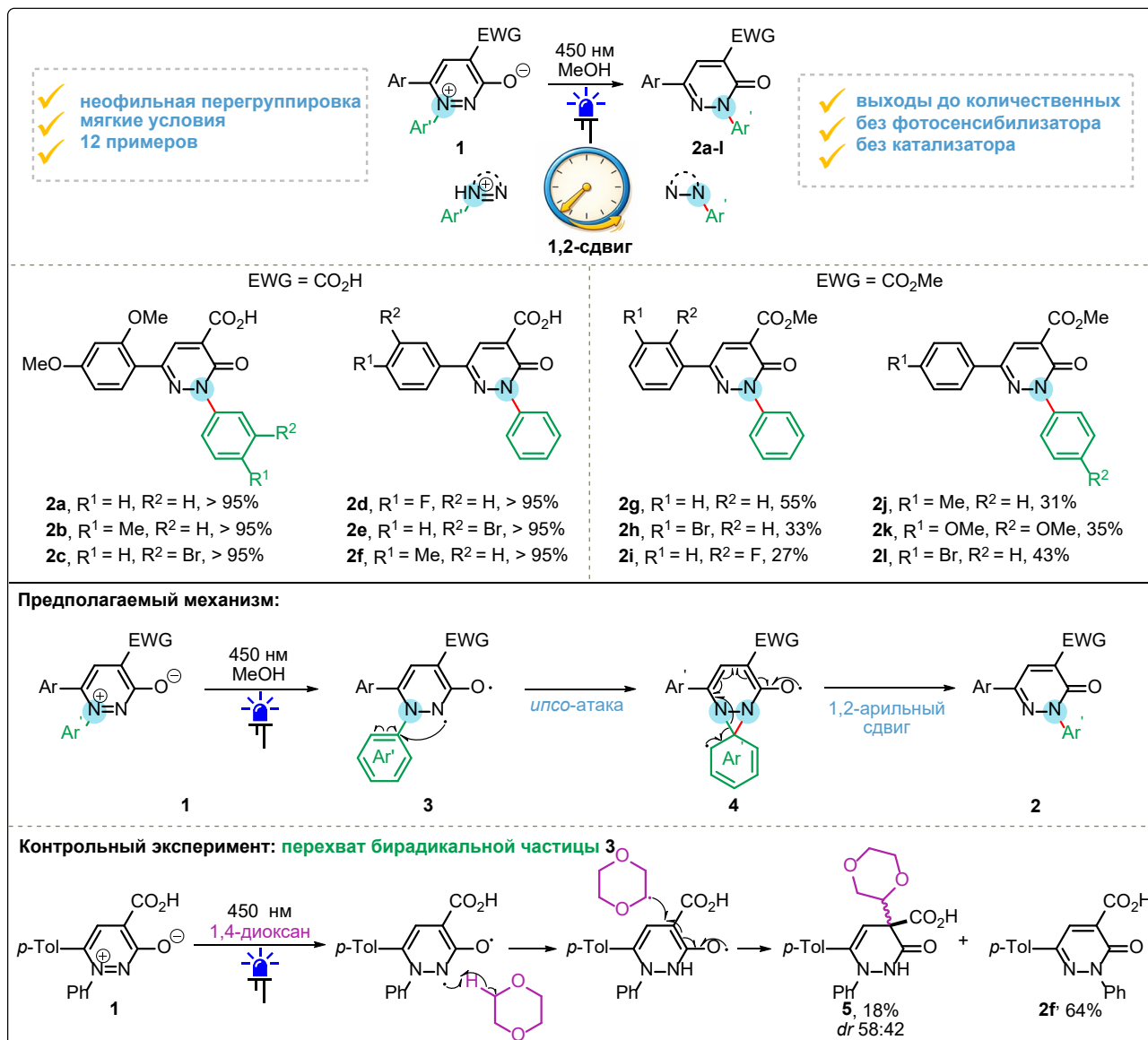


Рис. 1. 1,2-Радикальная миграция арильной группы – новая фотохимическая перегруппировка мезоионных соединений.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 25-73-20019).

Литература:

- [1] Z.M. Chen et al. // Chem. Soc. Rev. 2015. V.44. P.5220–5245.
- [2] S.F. Wang, L. Mathew, J. Warkentin // J. Am. Chem. Soc. 1988. V.110. P.7235–7236.
- [3] K. Porte, M. Riomet, C. Figliola, D. Audisio, F. Taran // Chem. Rev. 2021. V.121. P.6718–6743.
- [4] N. Dennis, A. R. Katritzky, M. Ramaiah // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. 1975. P.1506–1514.

Композиционные материалы на основе g-C₃N₄ и металлорганических координационных полимеров для фотокаталитического восстановления CO₂

Лобанова В.В.¹, Мамонтов Г.В.¹, Журенок А.В.², Козлова Е.А.²

1 – Томский государственный университет, Томск, Россия

2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

vallobanova.tsu@mail.ru

Ежегодные выбросы парниковых газов (CO₂, SO_x и NO_x) в атмосферу наносят серьёзный вред здоровью человека и экосистеме. В связи с этим, разработка эффективных методов нейтрализации и переработки загрязнителей является одной из ключевых задач современности. В качестве одного из наиболее перспективных подходов рассматривается фотокаталитическое восстановление CO₂ с использованием солнечной энергии для его преобразования в ценные химические продукты – метан, монооксид углерода, метанол, муравьиную кислоту и др. Среди полупроводниковых фотокатализаторов особое внимание привлекает графитоподобный нитрид углерода g-C₃N₄, характеризующийся высокой химической стабильностью, способностью поглощать видимый свет и оптимальным расположением зоны проводимости для восстановления CO₂ [1]. Однако его применение ограничено коротким временем жизни фотогенерируемых электронно-дырочных пар и, как следствие, относительно низкой квантовой эффективностью. Одним из путей решения этой проблемы является создание композиционных материалов на основе g-C₃N₄ и других полупроводников, металлов, а также металлорганических координационных полимеров (MOFs). Большой интерес представляет Zr-содержащий UiO-66, обладающий высокой удельной поверхностью, химической и термической устойчивостью, возможностью функционализации, а также высокой сорбционной ёмкостью по отношению к CO₂.

В настоящей работе был проведён синтез UiO-66, его функционализированного аналога NH₂-UiO-66, а также композитов на их основе с g-C₃N₄. Нитрид углерода получали методом термической поликонденсации из смеси меламина и мочевины при 525°C [2]. Синтез UiO-66 и NH₂-UiO-66 проводили сольвотермальным методом в ДМФА при 120 °C в течение 24 часов с использованием ZrOCl₂·8H₂O в качестве предшественника циркония, терефталевой (H₂BDC) и 2-аминотерефталевой кислоты (NH₂-BDC) в качестве линкеров, и HCl в качестве модулятора. Образовавшийся осадок фильтровали и последовательно промывали в ДМФА, этаноле и ацетоне, затем сушили при 60°C. Композиционные материалы UiO-66/g-C₃N₄ и NH₂-UiO-66/g-C₃N₄ были синтезированы одностадийным сольвотермальным методом в присутствии g-C₃N₄. Исходные реагенты растворяли в ДМФА, в полученный раствор вводили порошок нитрида углерода и диспергировали с помощью ультразвука в течение 30 минут, далее смесь выдерживали при 120°C в течение 24 часов.

Пористую структуру образцов исследовали методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на анализаторе 3Flex (Micromeritics, США). На изотермах адсорбции-десорбции азота для композиционных материалов (рисунок 1) имеется резкий подъём в области малых относительных давлений при P/P₀<0,05, что свидетельствует о наличии

микропор, относящихся к материалу UiO-66, а также петля гистерезиса в области относительных давлений выше 0,9, относящаяся к широким мезопорам g-C₃N₄. Текстуальные характеристики полученных материалов представлены в таблице 1. Методом РФА подтверждено формирование в композитах UiO-66 при сохранении структуры g-C₃N₄ после сольвоотермальной обработке в ДМФА (рисунок 1).

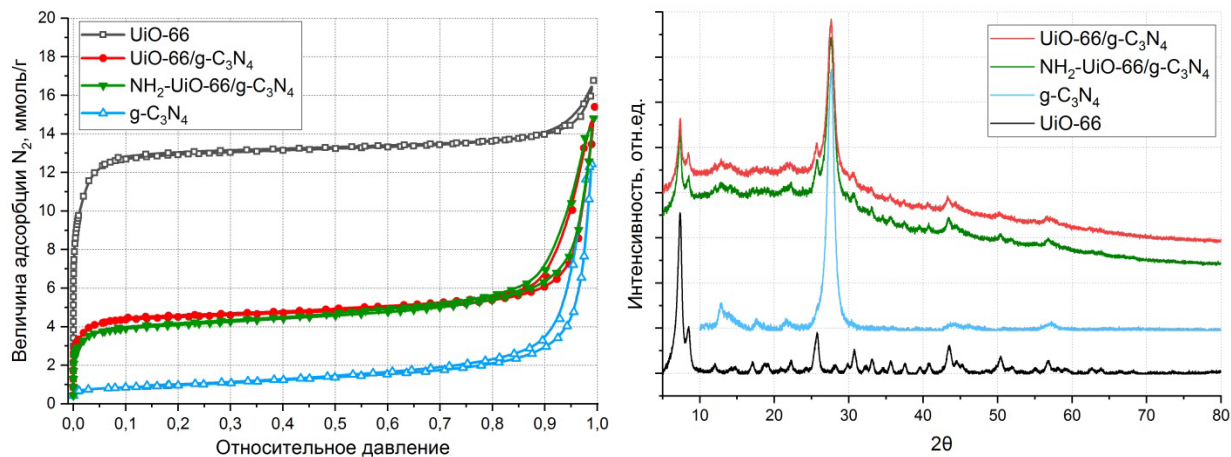


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции N₂ и рентгенограммы для полученных образцов

Таблица 1. Свойства полученных образцов g-C₃N₄, UiO-66 и композитов на их основе

Образец	S _{уд} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	V _{micro} , см ³ /г	V _{meso} , см ³ /г	ω(MOF), %
g-C ₃ N ₄	76±4	0,432	0,009	0,422	0
UiO-66	1165±58	0,583	0,429	0,153	100
NH ₂ -UiO-66	1028±51	0,448	0,387	0,061	100
UiO-66/g-C ₃ N ₄	396±20	0,524	0,114	0,410	29,4
NH ₂ -UiO-66/g-C ₃ N ₄	355±18	0,515	0,087	0,428	29,3

Реакция фотокаталитического восстановления CO₂ проводилась в статическом реакторе с хроматографическим контролем состава газовой фазы в течении 5 часов. Скорость расходования CO₂ для исходного g-C₃N₄ составляет 5,68 кмоль/ч·г_{кат}. При этом UiO-66 активности не проявлял, а его композит с g-C₃N₄ не показал значимого увеличения скорости реакции. Композит NH₂-UiO-66/g-C₃N₄ характеризуется увеличением активности по сравнению с исходным g-C₃N₄, что может быть обусловлено увеличением адсорбции CO₂ и дополнительным поглощением света на NH₂-UiO-66.

Ключевым направлением дальнейшей работы для улучшения фотокаталитических свойств является формирование более развитой межфазной границы MOF/g-C₃N₄ за счёт управления дисперсностью компонентов, оптимизации условий синтеза материалов.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке программы стратегического развития Томского государственного университета «Приоритет 2030».

Литература:

[1] Alekseev R.F., Saraev A.A., Kurenkova A.Yu., Kozlova E.A. //Russ. Chem. Rev., 2024, 93 (5) RCR5124.
 [2] Potapenko K. O., Vasilchenko D. B., Kurenkova A. Yu., Saraev A. A., Mishchenko D. D., Gerasimov E. Yu., Kozlova E. A.// International Journal of Hydrogen Energy. 2025. V.99. Pages 291-300.

СД-10

Фотовосстановление NO_2^- из водного раствора в присутствии темного диоксида титана

*Львова Е.С., Светличная М.В., Фахрутдинова Е.Д., Горбина О.А., Водянкина О.В.
Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
lvovaa2014@gmail.com*

Нитриты (NO_2^-) являются серьезными загрязнителями, приводящими к ухудшению природных ресурсов и требующими более глубокой очистки питьевой воды [1]. К источникам выделения нитритов относят азотные удобрения, а также сточные воды с повышенным содержанием NO_2^- . Для удаления нитритов из воды используются различные методы, включая адсорбцию, электрохимическое восстановление и фотокатализ. Среди представленных способов очистки воды фотокатализ является наиболее перспективным в связи с возможностью использования солнечной энергии для преобразования NO_2^- в N_2 или NH_4^+ . В последние годы среди фотокатализаторов выделяют темный TiO_2 с повышенной концентрацией дефектов как в объеме, так и на поверхности. Данные дефекты способствуют повышению чувствительности материалов на основе темного TiO_2 к поглощению в видимом диапазоне спектра, что напрямую влияет на его фотокаталитическую активность [2]. Для повышения фотокаталитической активности и управления механизмом реакции вводятся добавки благородных металлов (Pt, Pd) и/или применяют жертвенные агенты. Введение благородных металлов способствует образованию водорода, который может выступать в качестве восстановителя для NO_2^- , а жертвенные агенты взаимодействуют с активными формами кислорода и азота, которые препятствуют восстановлению нитрит-ионов из-за образования побочных продуктов [1].

Данная работа посвящена установлению влияния добавки металла и/или жертвенного агента на фотовосстановление нитрит-ионов из водного раствора в присутствии катализаторов на основе темного TiO_2 , синтезированного методом импульсной лазерной абляции (ИЛА).

Темный TiO_2 и фотокатализаторы на его основе готовили с помощью метода ИЛА [3]. Введение добавок Cu или Pt на поверхность темного TiO_2 проводили из коллоидных растворов и методом пропитки. Приготовленные образцы исследовали методами РФА, РФЛА, низкотемпературной адсорбции азота, УФ-Вид спектроскопии и др. Каталитический эксперимент проводили в статическом реакторе при перемешивании и облучении светом с длиной волны 375 нм. Концентрацию NO_2^- определяли каждый час спектрофотометрически с использованием реактива Грисса. Концентрацию NH_4^+ определяли спектрофотометрически с использованием реактива Несслера.

Согласно результатам РФА, в образце темного TiO_2 обнаружена фаза анатаза с примесями фаз рутила и брукита. Удельная площадь поверхности TiO_2 составила $86 \text{ м}^2/\text{г}$. Образец темного TiO_2 характеризуется поглощением во всем видимом диапазоне, что связано с образованием дефектной структуры в процессе приготовления, а ширина запрещенной зоны, рассчитанная с помощью метода Таука, составила 3,03 эВ. Согласно результатам ПЭМ темный TiO_2 состоит

СД-10

из почти сферических частиц размером от 10 до 15 нм и более крупных частиц размером от 50 до 60 нм. По результатам анализа микроструктуры частиц TiO_2 межплоскостные расстояния $d = 3,51, 3,46$ и $3,25 \text{ \AA}$ соответствуют кристаллографическим плоскостям (101) TiO_2 фазы анатаза, (110) TiO_2 фазы рутила и плоскости (111) фазы брукита.

В докладе будут обсуждены результаты тестирования приготовленных катализаторов в зависимости от состава фотокаталитических систем и природы используемых жертвенных агентов.

Литература:

- [1] Lin X., Cai L., Liu Y. // Journal of Water Process Engineering. 2025. Т.75. С. 107995.
- [2] Fakhrutdinova E.D., Reutova O.A., Bugrova T.A., Ovsyuk I.Yu., Kibis L.S., Stonkus O. A., Vasilchenko D. B., Vodyankina O.V., Svetlychnyi V.A. // Transactions of Tianjin University. 2024. Т. 30. С. 198-209.
- [3] Fakhrutdinova E., Reutova O., Maliy L., Kharlamova T., Vodyankina O.V., Svetlychnyi V.A. // Materials. 2022. Т. 15. С. 7413.

СД-11

Пьезо- и фотокаталитические свойства композитных мембран PVDF/BaFe₁₂O₁₉

Магомедова А.Г., Оруджев Ф.Ф.

Дагестанский государственный университет, лаборатория «Smart Materials», Махачкала, Россия

asiyat_magomedova1996@mail.ru

Поливинилиденфторид (PVDF) является электроактивным полимером, широко используемым в мембранных технологиях благодаря высокой химической устойчивости и способности формировать полярную β -фазу с выраженными пьезоэлектрическими свойствами. Управление фазовым составом PVDF представляет ключевую задачу при создании функциональных мембран для катализа и очистки воды. Перспективным подходом является введение магнитных наночастиц гексаферрита бария BaFe₁₂O₁₉, способных индуцировать ориентацию диполей полимерных цепей и проявлять собственную каталитическую активность [1].

В работе исследованы композитные мембраны PVDF/ BaFe₁₂O₁₉ с содержанием наполнителя 2–10 мас.%. Наночастицы BaFe₁₂O₁₉ получали методом растворного горения с последующим отжигом при 1000 °С, мембраны формировали методом термоиндуцированной инверсии фаз из нерастворителя (NIPS-TIPS). По данным рентгеноструктурного анализа подтверждено формирование гексагональной фазы BaFe₁₂O₁₉ (P6₃/mmc) и сохранение полукристаллической структуры PVDF.

ИК-спектроскопия показала, что при введении 2 мас.% BaFe₁₂O₁₉ доля электроактивной β -фазы достигает ~100 %, тогда как при 5–10 мас.% наблюдается её незначительное снижение вследствие агломерации наночастиц и нарушения однородности локального электрического поля. Исследования методом SEM и FIB выявили развитую пористую структуру мембран при низкой загрузке наполнителя и её уплотнение при более высоких концентрациях. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия обнаружила выраженные межфазные взаимодействия между PVDF и наночастицами.

Каталитические испытания в реакции разложения метиленового синего показали, что композиты с BaFe₁₂O₁₉ характеризуются малой эффективностью фотокатализа из-за ограниченного доступа раствора к активным центрам в объёме плотной полимерной матрицы. В условиях ультразвукового воздействия композиты демонстрируют повышенную активность (96,4% за 60 мин), что связано с генерацией пьезопотенциала в композите и образованием активных радикалов. Эксперименты с ловушками активных частиц указывают на доминирующую роль гидроксильных радикалов.

Полученные результаты демонстрируют перспективность композитных мембран PVDF/BaFe₁₂O₁₉ как многофункциональных материалов для мембранных технологий очистки воды и гибридных пьезокаталитических систем.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ), проект № 22-73-10091-П.

Литература:

[1] Alikhanov N. et al. Structural, Dielectric, Magnetic and Sonophotocatalytic Properties of M-Type BaFe₁₂O₁₉ Hexaferrite Synthesized by Solution Combustion Method //Surfaces and Interfaces. – 2025. – С. 108404.

СД-12

Железокерамические композиционные материалы на основе Si_3N_4 для фотокаталитической деградации органических загрязнителей

Макарова В.М.

НИ Томский государственный университет, Томск, Россия

valerym.a.c@yandex.ru

Загрязнение водной среды органическими фармацевтическими загрязнителями (ОФЗ) является серьезной экологической проблемой. Присутствие ОФЗ в воде представляет большой риск для здоровья водных организмов и человека, включая гормональные сбои, устойчивость к антибиотикам, эндокринные и неврологические эффекты [1]. Передовые окислительные процессы (англ. AOPs – Advanced oxidation processes) представляют собой перспективный метод для полного удаления подобных загрязнителей [2]. Фотокатализ, как один из передовых процессов окисления, является экономичным и экологически безопасным способом удаления ОФЗ из водных сред.

Железокерамические композиции на основе нитрида кремния (Si_3N_4) показали высокую эффективность для деградации органических загрязнителей, что обусловлено возможностью совмещения процессов гетерогенного фотокатализа и системы Фентона с участием ионов Fe(II/III) [3]. Si_3N_4 нетоксичен и обладает высокой стабильностью, однако большое значение ширины запрещенной зоны ($E_g=4-5$ эВ) ограничивает его применение в качестве самостоятельного фотокатализатора. Модификация керамической матрицы позволяет повысить фотокаталитическую активность данного материала.

Целью данной работы является фотокаталитическая деградация диклофенака (DCF) и кетопрофена (KTF) в водных растворах с использованием железокерамических композиционных материалов на основе Si_3N_4 , в том числе с добавкой H_2O_2 , в условиях облучения УФ/видимым светом. Композиты получены методом автоволнового горения в азоте ферросилиция с добавками мочевины (№2, №4) и шунгита (№3, №4). Фазовый состав композитов представлен в таблице 1. В составе керамической матрицы всех образцов присутствуют фазы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и металлического $\alpha\text{-Fe}$. Шунгит выступает модификатором для получения SiC , тогда как добавление мочевины способствует дополнительной модификации композитов полупроводниковыми фазами Fe_2O_3 и C_3N_4 .

Таблица. 1. Фазовый состав и значения ширины запрещенной зоны (E_g) композитов

Композит	№1	№2	№3	№4
Фазовый состав	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Fe}$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}$, $g\text{-C}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, SiC , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Fe}$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, SiC , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}$, $g\text{-C}_3\text{N}_4$
E_g , эВ	4,00	2,00	2,15	1,95

Фотокаталитические свойства композитов изучены на модельных реакциях разложения ОФЗ под УФ и видимым излучением, в том числе с добавкой пероксида водорода. Результаты исследования активности композиций в процессах деградации DCF и KTF представлены на рис. 1. В условиях гетерогенного фотокатализа при УФ облучении степень разложения DCF не

СД-12

превышает 17%, что связано с низкой адсорбцией загрязнителя на поверхности композитов. Более высокая деградация КТФ обусловлена как большей степенью адсорбции, так и вкладом прямого фотолиза. Внесение в раствор H_2O_2 и создание кислой среды ($pH = 3$), оптимальной для протекания процесса Фентона, приводит к увеличению концентрации радикалов-окислителей $\cdot OH$ и росту степени разложения обоих загрязнителей. При использовании видимого излучения ($H_2O_2/Вид$) происходит уменьшение деградации DCF. Это обусловлено наибольшей эффективностью генерирования радикалов-окислителей в процессе Фентона при УФ облучении, т.е. до 400 нм, а используемая лампа видимого света имеет интенсивные полосы излучения в области 450–650 нм. Наибольшую активность в процессах деградации ОФЗ при различных условиях показал композит №4, что можно связать с рядом факторов: равномерным распределением железа по поверхности, участием полупроводниковых фаз, а также наибольшим числом поверхностных активных центров, на которых протекает адсорбция загрязнителя и последующее окисление.

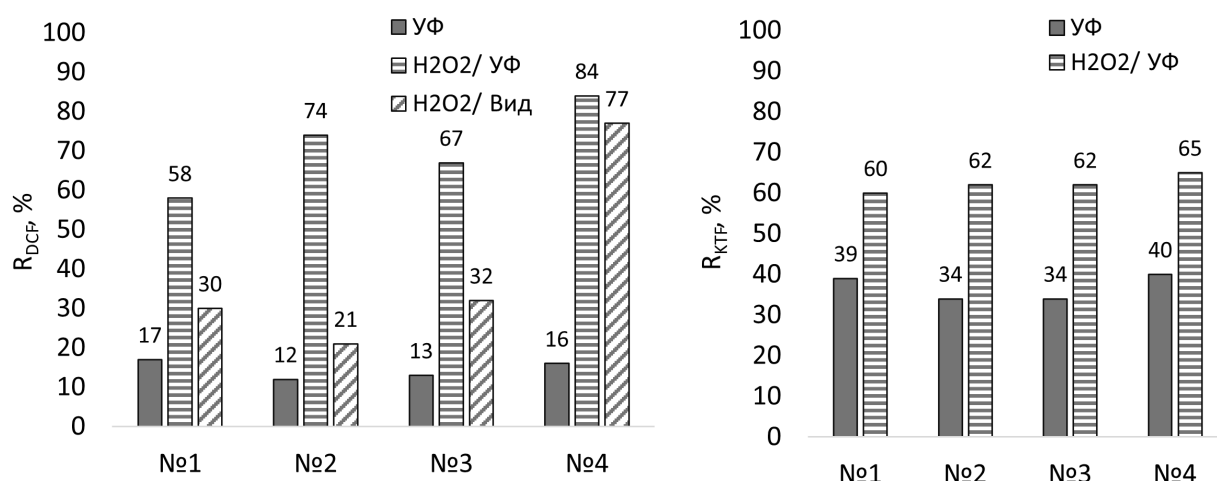


Рис. 1. Степень деградации (R , %) DCF (а) и КТФ (б) в различных условиях

Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности исследуемых композитов при совмещении передовых процессов окисления и подтверждают их перспективность для очистки водных объектов от широкого круга ОФЗ.

Благодарности: Работа выполнена в рамках Государственного задания Минобрнауки (FSWM-2025-0013).

Литература:

- [1] Li X., Shen X., Jiang W. et al. // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2024. V. 278. P. 116420.
- [2] Ma D., Yi H., Lai C. et al. // *Chemosphere*. 2021. V. 275. P. 130104.
- [3] Skvortsova L.N., Makarova V.M., Dychko K.A. et al. // *Russ. J. Appl. Chem*. 2024. V. 97. P. 422-428.

СД-13

Фотокаталитическое получение водорода с использованием NH₂-модифицированных Ti-MIL-125 и Zr/Ti-UiO-66

Никулаичев С.Н., Горбина О.А., Водянкина О.В.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
nikulaichev.s.n@gmail.com*

Развитие водородной энергетики является одним из ключевых направлений перехода к низкоуглеродным энергетическим технологиям, однако эффективность и устойчивость существующих методов получения водорода по-прежнему ограничивают их практическое применение. Фотокаталитическое получение водорода с использованием солнечной энергии представляет собой актуальный подход, сочетающий возобновляемый источник излучения и мягкие условия протекания реакции. В этом контексте актуальной задачей является разработка фотокаталитических систем, способных эффективно поглощать видимый свет, обеспечивать пространственное разделение фотогенерированных носителей заряда и сохранять структурную стабильность в реакционных средах [1].

Металлорганические координационные полимеры (МОКП) в последние годы привлекают возрастающее внимание как платформа для фотокатализа благодаря их высокой удельной поверхности, регулярной пористой структуре и возможности направленной модификации как неорганических узлов, так и органических лигандов. В отличие от традиционных оксидных фотокатализаторов, МОКП позволяют тонко настраивать электронную структуру материала на молекулярном уровне. Особый интерес представляют аминифункционализированные МОКП, в которых введение –NH₂-групп приводит к расширению области поглощения света в сторону видимого диапазона и способствует более эффективному переносу и разделению зарядов [2, 3].

В данной работе исследовано фотокаталитическое получение водорода с использованием Zr/Ti-UiO-66 и MIL-125(Ti), включая их аминифункционализированные аналоги, для установления влияния химического строения МОКП-матрицы, количества NH₂-групп и состава реакционной среды на фотокаталитическую активность и стабильность приготовленных катализаторов.

Синтез MIL-125(Ti) проводился в сольвотермальных условиях, для чего навеску терефталевой кислоты (ТФК) суспендировали в смеси диметилформамида (ДМФА) и метанола, к полученной суспензии добавляли изопропоксид титана. Полученную реакционную смесь термостатировали при 150 °С в течение 15 ч.

Синтез Zr/Ti-UiO-66 систем с различным содержанием Ti-модификатора проводился в сольвотермальных условиях с применением ZrCl₄ (IV) и титаноцена (C₁₀H₁₀Cl₂Ti) в качестве прекурсоров в среде ДМФА и ледяной уксусной кислоты. Полученную реакционную смесь помещали в автоклав и выдерживали при заданных параметрах. Синтез NH₂-MIL-125(Ti) и NH₂-Zr/Ti-UiO-66 проводился аналогичным образом, но с использованием 2-аминотерефталевой кислоты или смеси АТФК/ТФК, соотношение лигандов 1/1. Полученные образцы последовательно промывали ДМФА и этанолом.

СД-13

Приготовленные образцы МОКП охарактеризованы методами РФА, низкотемпературной адсорбции N_2 , ИК-спектроскопии, УФ-Вид спектроскопии, ТГ анализа и др. Активность фотокатализаторов была исследована в реакции выделения водорода по методике [4]. Фотокатализ проводился при облучении светодиодом с длиной волны 375 нм. Перед проведением фотокаталитического эксперимента после добавления 50 мг образца фотокатализатора в раствор жертвенного реагента (смесь ацетонитрила, триэтанолamina, с варьированием содержания воды) добавлялся со-катализатор – H_2PtCl_6 (в расчете на 1 мас.% от навески фотокатализатора). Количество образовавшегося водорода определяли с помощью газового хроматографа Кристалл- 5000 с детектором по теплопроводности.

В работе оптимизированы условия синтеза МОКП MIL-125(Ti) и Zr/Ti-UiO-66 с учетом природы циркониевого прекурсора и степени функционализации линкера NH_2 -группами. Установлено, что снижение содержания NH_2 -групп с 100 до 50 мол. % способствует увеличению удельной площади поверхности синтезированных МОКП. Лучшие образцы оптимального состава NH_2 -MIL-125(Ti) и NH_2 -Zr/Ti-UiO-66 обладали удельной площадью поверхности 1500 m^2/g и 1030 m^2/g , соответственно. Выход H_2 с использованием NH_2 -MIL-125(Ti) и NH_2 -UiO-66(Ti) катализаторов за 3 ч фотокатализа составил 6116 мкмоль/(г·кат) и 2100 мкмоль/(г·кат), соответственно.

Проведены исследования на стабильность и воспроизводимость результатов с использованием катализатора NH_2 -MIL-125, показано, что катализатор активен в условиях добавления эквимолярного количества жертвенного реагента от начальных условий фотокатализа после 3-х ч фотокатализа. На протяжении 6 ч фотокатализатор показывает сопоставимый уровень активности.

В работе также будут представлены и обсуждены результаты по влиянию природы жертвенного реагента (глицерин/вода), влияние природы прекурсоров Zr и количества вводимых аминогрупп на структуру и фотокаталитические свойства МОКП, а также воспроизводимость результатов фотокаталитического тестирования.

Литература:

- [1] Lewis N. S. Research opportunities to advance solar energy utilization //Science. – 2016. – Т. 351. – №. 6271. – С. aad1920.
- [2] Navalon S. et al. Metal–organic frameworks as photocatalysts for solar-driven overall water splitting //Chemical Reviews. – 2022. – Т. 123. – №. 1. – С. 445-490.
- [3] Kampouri S. et al. Dual-functional photocatalysis: concurrent photocatalytic hydrogen generation and dye degradation using MIL-125-NH₂ under visible light irradiation (Adv. Funct. Mater. 52/2018) //Advanced Functional Materials. – 2018. – Т. 28. – №. 52. – С. 1870373.
- [4] Reutova O. A., Fakhrutdinova E.D., Goncharova D.A., Stadnichenko A.I., Stonkus O.A., Kharlamova T.S., Svetlichnyi V.A., Vodyankina O.V. Strong Metal–Support Interactions in Cu (I)-Dark TiO₂ Nanoscale Photocatalysts Prepared by Pulsed Laser Ablation for Hydrogen Evolution Reaction //ACS Applied Nano Materials. – 2024. – Т. 7. – №. 14. – С. 17062-17073.

СД-14

Исследование влияния H_2O_2 , O_3 и ионов Fe на фотохимическое окисление этиленгликоля в воде

Першин С.А.^{1,4}, Першин А.А.³, Фазлиев Т.Р.¹, Люлюкин М.Н.¹, Устюгов А.В.⁴, Флид В.Р.⁴, Селищев Д.С.¹, Козлов Д.В.²

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

3 – ООО «Завод Аэролайф», Москва, Россия

4 – РТУ МИРЭА, Москва, Россия

pershinspa@mail.ru

Этиленгликоль (ЭГ) широко используется в противообледенительных жидкостях аэропортов и при сбросе в сточные воды может приводить к её существенному загрязнению. Несмотря на относительно невысокую прямую токсичность, накопление ЭГ стимулирует интенсивный рост микрофлоры и потребление растворённого кислорода, что грозит дефицитом O_2 и гибелью водных организмов. Для эффективного разрушения органических загрязнителей, включая ЭГ, могут быть применены передовые окислительные технологии (ПОТ) – сочетание УФ-активации, пероксида водорода, озонирования, реакций Фентона и других методов.

Пероксид водорода, являясь экологически чистым окислителем, способен образовывать гидроксильные радикалы OH^\bullet с окислительным потенциалом $E^\circ=2,73$ В, достаточным для окисления почти любых органических соединений. Для генерирования OH^\bullet требует активации молекул H_2O_2 : например, УФ-фотолизом или в реакциях типа Фентона ($Fe^{2+}+H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+}+OH^\bullet+OH^-$). Озонирование также может быть эффективно: взаимодействие O_3 с H_2O_2 или УФ-облучением воды с растворённым озоном даёт дополнительные OH^\bullet -радикалы. Поэтому сочетание H_2O_2 , озона и Fe^{2+} под действием УФ-излучения обещает синергетический эффект при минерализации органических веществ в воде.

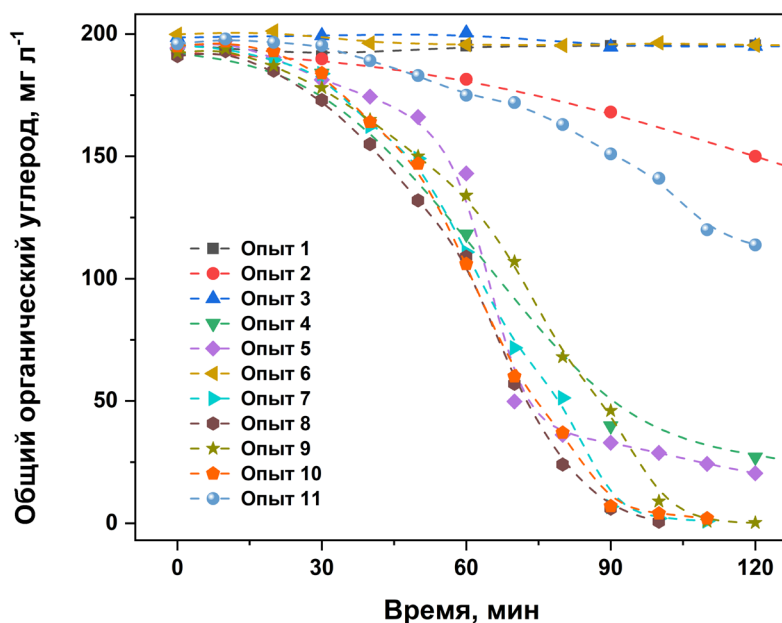


Рис. 1. Кинетические кривые содержания общего органического углерода (ООУ) в растворе ЭГ при различных режимах проведения эксперимента (пояснение см. в тексте)

В настоящей работе в качестве модельного загрязнителя использовали этиленгликоль (ЭГ) с начальной концентрацией в воде около 500 мг/л, общий объём реакционной смеси

СД-14

составлял 1,3 л. Источником УФ-излучения служила ртутная лампа мощностью 8 Вт (диапазон УФ-С, $\lambda \approx 254$ нм), а в отдельных экспериментах – лампа с длиной волны 365 нм (УФ-А). В реакционную смесь добавляли водный раствор H_2O_2 (молярное соотношение ЭГ: $\text{H}_2\text{O}_2 = 1:5$) и соль Мора $((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, массовая концентрация ионов Fe в растворе составляла около 5 мг л^{-1} . Варианты эксперимента включали: (1) УФ-С-облучение ЭГ без добавок; (2) УФ-С + H_2O_2 ; (3) УФ-С + H_2O_2 + Fe^{2+} ; (4) те же условия с переходом на УФ-А; (5) дополнительное насыщение реакционной смеси воздухом. Барботирование реакционной смеси воздухом проводили с объемной скоростью 0,3, 0,6, 1 и 2 л/мин. В ходе экспериментов определяли содержание общего органического углерода (ООУ).

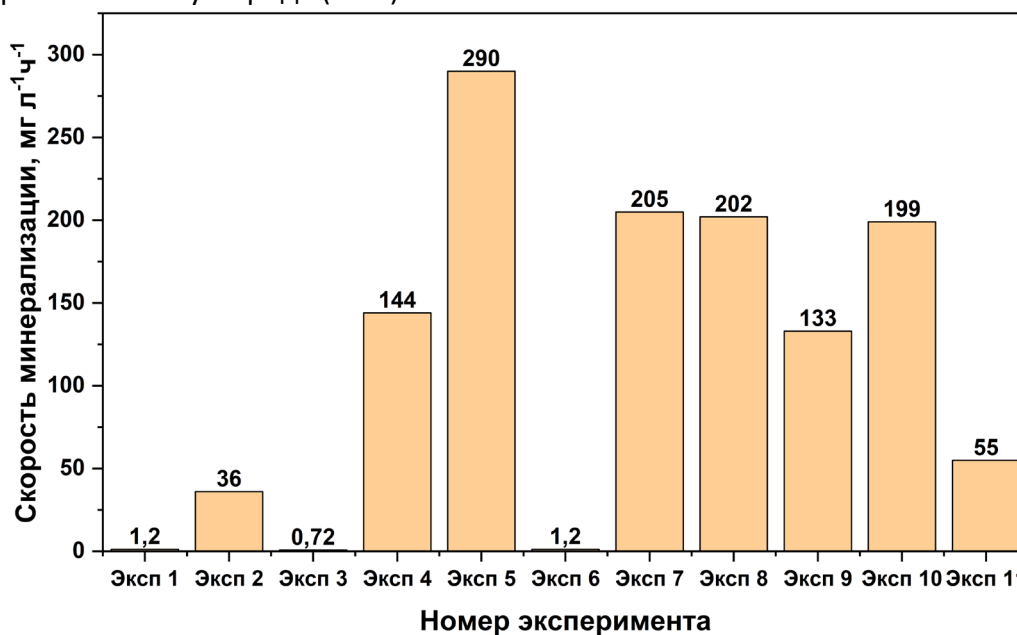


Рис. 2. Зависимость скорости уменьшения содержания ООУ ($\text{мг л}^{-1} \text{ч}^{-1}$) в процессе минерализации ЭГ в разных условиях (пояснение см. в тексте)

На Рис. 1 видно, что контрольный опыт только с УФ-С (Опыт 1) показал очень низкую скорость минерализации. Добавление H_2O_2 (Опыт 2) ускорило окисление за счёт образования OH^\bullet -радикалов, а Fe^{2+} (Опыт 3) ещё сильнее повысил скорость благодаря реализации процесса Фентона. Совместное действие УФ-С, H_2O_2 и Fe^{2+} (Опыты 4-5) имело синергетический эффект. При использовании источника излучения УФ-А диапазона (Опыт 6) скорость минерализации оказалась незначительной. Аэрация дополнительно ускорила процесс (Опыты 7, 8, 9, 10): при увеличении объемной скорости до 1 л/мин глубина минерализации стала максимальной, тогда как без Fe^{2+} (Опыт 11) она значительно меньше.

На Рис. 2 можно увидеть, что наиболее существенное увеличение скорости наблюдается в системе, сочетающей H_2O_2 , Fe^{2+} и УФ-С излучение (Эксп. 5 – $290 \text{ мг л}^{-1} \text{ч}^{-1}$). В данном случае реализуется фото-Фентоновский механизм, при котором происходит как фотолиз пероксида водорода, так и фотохимическое восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} , что поддерживает каталитический цикл и обеспечивает высокую стационарную концентрацию OH^\bullet -радикалов.

В результате проведённого исследования установлено, что наибольшая эффективность фотохимической минерализации этиленгликоля достигается при сочетании следующих факторов: добавление пероксида водорода и ионов Fe^{2+} , коротковолновое УФ-С излучение (система фото-Фентона). Подобные условия приводят к максимально эффективному образованию гидроксильных радикалов OH^\bullet в реакционной среде, благодаря чему содержание ООУ снижается практически до нуля.

(Фото)активация связи М-Н в пинцетных комплексах 10 группы

Седлова Д.В.^{1,2}, Куликова В.А.¹, Гуцул Е.И.¹, Белкова Н.В.¹, Шубина Е.С.¹

1 – Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

2 – Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

sedlova.dv@phystech.edu

Гидриды переходных металлов рассматриваются в контексте разработки эффективных систем химического хранения водорода, поскольку они выступают интермедиатами в ряде реакций, включая (де)гидрирование, дегидросочетание и изомеризацию алкенов, ключевыми стадиями которых являются перенос протона, гидрид-иона и образование/разрыв H_2 [1]. Пинцетные комплексы играют важную роль в гомогенном катализе благодаря высокой стабильности и уникальной возможности тонкой настройки свойств металлического центра путём модификации лиганда [2-3].

Основными соединениями для проведения исследований являлись хлоридные и гидридные комплексы металлов 10й группы (Ni, Pd) с пинцетными лигандами на основе бензола и нафталина. Кинетическая гидридность комплексов была оценена в реакции отрыва гидрид-иона под действием $[(p\text{-MeOPh})_3C]^+$ в обычных условиях и при УФ-облучении ($\lambda = 365$ нм). Была изучена активность данных комплексов в реакциях гидросилилирования CO_2 и дегидросочетания $PhSiH_3$ с $MeOH$. Показано, что при добавлении кислот Брэнстеда [4] восстановление CO_2 можно остановить на стадии силилформиата, когда использование только гидридных комплексов или с добавлением кислот Льюиса приводит к более глубокому восстановлению. Механистические исследования показали, что скорость внедрения CO_2 по связи М-Н коррелирует с гидридностью комплексов. Активация связи Si-H является лимитирующей стадией обеих реакций. Кроме того, полученные данные демонстрируют ключевую роль нековалентных взаимодействий в каталитических превращениях.

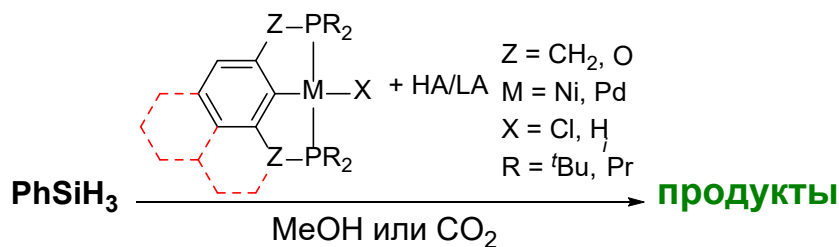


Рис. 1.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 25-13-00517.

Литература:

- [1] N.V. Belkova *et al. Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 8545-8587.
- [2] V. Arora *et al. Dalton Trans.*, **2021**, *50*, 3394-3428.
- [3] N.V. Belkova *et al. Coord. Chem. Rev.*, **2021**, *438*, 213799.
- [4] D.V. Sedlova *et al. Mendeleev Commun.*, **2024**, *34*, 192-194.

СД-16

Синтез нанокompозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{Ag}$ и их каталитическая активность в реакции фотодегradации метилового оранжевого и родамина Б

Сизова А.А., Исаева Е.И.

РГПУ им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия

miss.truvor2014@yandex.ru

Разработка эффективных фотокатализаторов для очистки воды и воздуха является актуальной задачей современной химии. Диоксид титана благодаря своей высокой фотокаталитической активности, химической стабильности и низкой токсичности широко применяется в различных очистительных системах. Использование диоксида титана для очистки сточных вод от различных органических красителей и поллютантов сопряжено со сложностью его извлечения из очищаемой системы для повторного применения. Эффективным решением данной проблемы является использование магнитных фотокатализаторов на основе магнетита и диоксида титана, такие материалы легко извлекаются с помощью внешнего магнитного поля [1].

В работе предложен простой, быстрый и экологически чистый способ синтеза нанокompозитных материалов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{Ag}$, проявляющих высокую каталитическую активность в реакции фотодегradации метилового оранжевого и родамина Б.

Нанокompозит $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ получен путём гидролиза тетрабутоксид титана в присутствии магнетита с последующим прокаливанием при 450°C в течение 2 часов в атмосфере воздуха. Мольное соотношение $n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = n(\text{TiO}_2)$ составило 1:10 при условии полного гидролиза тетрабутоксид титана. По данным РЭМ нанокompозит представлен сферическими частицами магнетита и анизотропными частицами диоксида титана. Элементный состав нанокompозита, изученный методом рентгеноспектрального микроанализа, представлен в таблице 1. Модификацию нанокompозита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ наночастицами серебра осуществляли фотохимическим способом из водного раствора нитрата серебра.

Таблица 1 –элементный состав нанокompозита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$

Элемент	вес, %	атом., %
Ti	46,78	29,04
Fe	19,27	10,26
O	32,17	59,80
Ni	1,77	0,90

Результаты исследования каталитической активности полученных наноструктур в реакции фотокаталитической дегradации метилового оранжевого при облучении монохроматическим УФ-светом с длиной волны 254 нм представлены в таблице 1. Фотокаталитическая активность нанокompозита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ в 1,9 раза превышает активность чистого диоксида титана.

СД-16

Наибольшая скорость фотодегradации красителя достигается в присутствии катализатора $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{Ag}$.

Таблица 2 – зависимость средней скорости и степени разложения метилового оранжевого от природы катализатора при облучении монохроматическим УФ-светом ($\lambda = 254 \text{ нм}$)

Фотокатализатор	Средняя скорость реакции фотодегradации, $\mu^{60} \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$	Степень разложения МО за 90 минут облучения, %
TiO_2	6,0	47,2
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$	11,3	83,9
TiO_2/Ag	11,3	90,1
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{Ag}$	11,7	86,9
Fe_3O_4	1,0	8,1

Скорость разложения родамина Б в присутствии нанокompозита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ и диоксида титана в реакции разложения при облучении монохроматическим светом с длиной волны 254 нм практически одинаковая. Удаётся достичь деградации красителя более, чем на 95% в течение 90 минут (таблица 2). Модификация $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ наночастицами серебра приводит к значительному увеличению фотокаталитической активности наноструктур. Разложение родамина Б на 88% достигается в течение 20 минут облучения.

Таблица 3 – зависимость средней скорости и степени разложения родамина Б от природы катализатора при облучении монохроматическим УФ-светом ($\lambda = 254 \text{ нм}$)

Фотокатализатор	Средняя скорость реакции фотодегradации, $\mu^{20} \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$	Средняя скорость реакции фотодегradации, $\mu^{60} \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$	Степень разложения родамина Б за 90 минут облучения, %
TiO_2	22,0	14,9	95,3
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$	23,2	14,9	95,3
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{Ag}$	44,0	-	> 90%
Без катализатора	5,7	5,1	37,2

Также изучена каталитическая активность наноструктур $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{Ag}$ в реакции фотодегradации метилового оранжевого и родамина Б при облучении монохроматическим светом с длиной волны 365 нм.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета по науке и высшей школе Санкт-Петербурга в рамках гранта для студентов вузов, расположенных на территории Санкт-Петербурга, аспирантов вузов, отраслевых и академических институтов, расположенных на территории Санкт-Петербурга.

Литература:

[1] Choi K. H., Park S. Y., Park B. J., Jung J. S. // Surface and Coatings Technology. 2017. V. 320. P. 240-245.

Фотокаталитическая активность оксидов $Zn_{1-x}Co_xO$ в видимой области спектра

Синицын Д.С., Коваленко Л.Ю.

Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

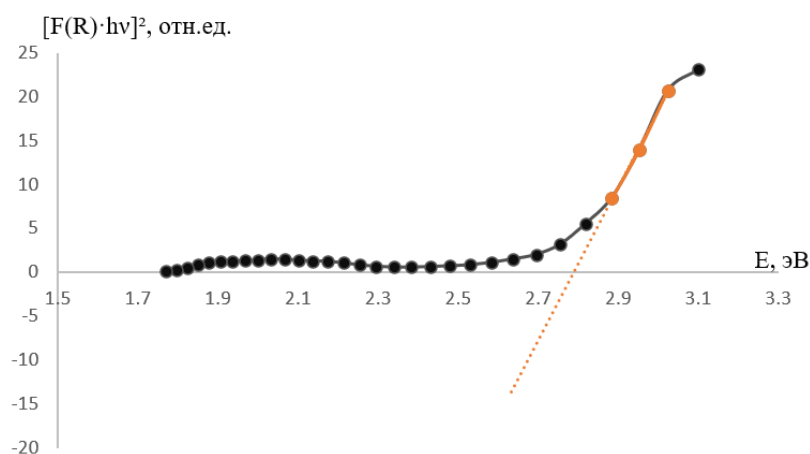
sinitsyn_mitya@list.ru

Фотокаталитическая активность полупроводниковых материалов в значительной степени определяется шириной их запрещенной зоны. Широкозонный ZnO, обладающий высокой электронной подвижностью и химической стабильностью, активен преимущественно в УФ-области спектра ($E_g \approx 3,3$ эВ) [1]. Для смещения края поглощения и повышения фотокаталитической активности в видимой области спектра применяют допирование катионами переходных металлов (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и др.) [2]. В связи с этим целью работы являлся синтез $Zn_{1-x}Co_xO$ и исследование фотокаталитической активности образцов.

Синтез проводили термическим разложением смешанных формиатов $Zn(HCOO)_2$ и $Co(HCOO)_2$, взятых в заданном соотношении. Согласно рентгенофазовому анализу, однофазные образцы формируются до состава $x=0,15$. Данные образцы кристаллизуются в структурном типе вюрцита. С увеличением степени допирования образцы имеют более интенсивный зелёный цвет.

Спектры отражения в видимой области получены с помощью спектрофотометра DS-700D. Фотокаталитические свойства образцов исследовали с помощью реакции окисления метиленового синего (МС) в присутствии перекиси водорода в видимой области спектра. Растворы МС выдерживали заданное количество времени в контакте с образцами и перекисью водорода, после чего раствор декантировали, и определяли его оптическую плотность с помощью спектрофотометра ЭКРОС ПЭ-5400УФ.

Ширина запрещенной зоны (ШЗЗ) рассчитана по данным спектров отражения (400-700 нм) с использованием преобразования Кубелки-Мунка и последующего применения метода Тауца для прямого перехода (Рис. 1).

Рисунок 1. Определение методом Тауца ШЗЗ образца $Zn_{0.99}Co_{0.01}O$

На основании построенных графиков были определены значения ШЗЗ для однофазных образцов (Табл. 1).

СД-17

Таблица 1. Ширина запрещенной зоны E_g образцов $Zn_{1-x}Co_xO$

x	E_g , эВ
0,01	2,79
0,05	2,74
0,1	2,68
0,15	2,63

С увеличением количества допанта в образцах фиксируем уменьшение ШЗЗ, что, по-видимому, связано с возникновением новых разрешенных переходов с меньшей энергией.

Фотокаталитическую способность образцов исследовали в видимой области спектра. На рис. 2 представлены данные для 4 растворов МС, выдержанных в течение 24 часов, в следующих системах: 1) МС; 2) МС + $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$; 3) МС + H_2O_2 ; 4) МС + $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ + H_2O_2 .

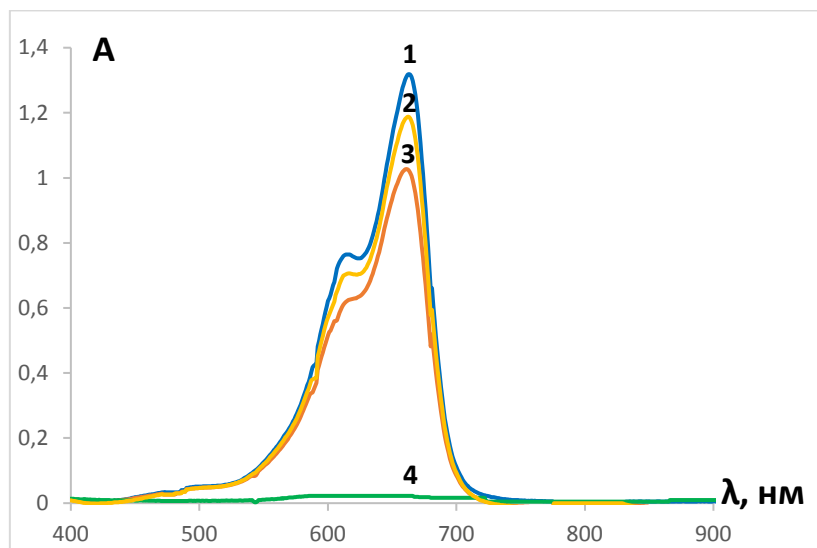


Рисунок 2. Зависимость оптической плотности растворов от длины волны, выдержка 24 часа: 1) МС; 2) МС + $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$; 3) МС + H_2O_2 ; 4) МС + $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ + H_2O_2

В присутствии только H_2O_2 или $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ окисление МС незначительное. Наиболее эффективное обесцвечивание раствора МС после 24 часов выдержки наблюдалось в системе, содержащей одновременно фотокатализатор $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ и H_2O_2 . Такой эффект объясняется тем, что H_2O_2 является источником дополнительных гидроксильных радикалов и выступает как эффективный акцептор фотоэлектронов с зоны проводимости $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$, подавляя рекомбинацию носителей заряда.

Таким образом, допирование ZnO ионами Co^{2+} привело к снижению ШЗЗ, что позволило провести фотокатализ при видимом свете. Полное окисление МС достигается в присутствии раствора H_2O_2 .

Литература:

- [1] Guell F., Galdamez-Martinez A., Martinez-Alanis P.R., Catto A.C., da Silva L.F., Mastelaro V.R., Santana G., Dutt A. // Materials Advances. 2023. Vol. 4. P. 3685–3707.
- [2] Zheng A. L. T., Abdullah C. A. C., Chung E. L. T., Andou Y. Recent progress in visible light-doped ZnO photocatalyst for pollution control // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2023. Vol. 20. P. 5753–5772.

Трансформация D-глюкозы в присутствии фотокатализатора g-C₃N₄/SiO₂

Сульман М.Г.¹, Козлова Е.А.², Потапенко К.О.^{1,2}, Никошвили Л.Ж.¹, Манаенков О.В.¹,
Матвеева В.Г.¹

1 – Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия

2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

valen-matveeva@yandex.ru

Фотокатализ - это один из методов экологически чистого синтеза, позволяющий получать химические вещества за одну стадию в мягких условиях. Его можно описать как ускорение химической реакции с помощью света и полупроводникового катализатора для окисления или восстановления веществ с получением продуктов фотокаталитического производства. Кроме того, этот процесс можно рассматривать как экологически чистый метод [1]. В последние годы внимание исследователей привлекает новый полимерный полупроводник графитоподобный нитрид углерода g-C₃N₄, материалы на основе которого могут быть использованы в различных фотокаталитических реакциях [2]. Установлено, что g-C₃N₄ имеет планарную структуру на основе гептазина или триазина, в которой атомы углерода и азота находятся в sp²-гибридизации [3]. Данный перспективный полупроводник обладает высокой химической и термической стабильностью, кроме того, g-C₃N₄ может быть получен из доступных предшественников простыми методами.

В последнее время многие исследования по превращению глюкозы в окислительные реакции широко изучаются с целью получения ценных продуктов (например, глюконовой кислоты, арабинозы, ксилита и т.д.). Синтез ценных продуктов из биомассы может осуществляться с помощью молекул-платформ, которые могут быть использованы в качестве строительных блоков для биопереработки [4]. Исследования в области фото-трансформации D-глюкозы в основном делятся на два аспекта. Одним из них является неселективный реакционный процесс, то есть использование D-глюкозы в качестве расходного вещества для получения фотокаталитического водорода, при котором конверсия D-глюкозы не исследуется или она переокисляется в воду и CO₂. Второй - это процесс селективной реакции, в ходе которого глюкоза будет избирательно превращаться в химические вещества с добавленной стоимостью наряду с получением фотокаталитического водорода. Для селективной фотокаталитической трансформации D-глюкозы все больше внимания привлекает g-C₃N₄. Более того, для синтеза композитных фотокатализаторов на основе g-C₃N₄ проводят его модификацию другими соединениями для формирования гетероструктур различной структуры и состава.

В данной работе, графитовый нитрид углерода g-C₃N₄ был синтезирован классическим методом - прокаливанием смеси меламина и мочевины. Гибридный фотокатализатор g-C₃N₄/SiO₂ был получен путем нанесения g-C₃N₄ на SiO₂ в растворе ацетона. Были синтезированы фотокатализаторы с содержанием 20, 40, 60 и 80 мас.% g-C₃N₄/SiO₂. Полученные фотокаталитические системы были исследованы с использованием методов низкотемпературной адсорбции азота, XPS, XRD и ПЭМ. В данной работе представлены

СД-18

результаты фотокаталитического окисления D-глюкозы в присутствии гибридного катализатора $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$. Получены данные о превращении D-глюкозы в присутствии фотокаталитических систем $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ и отмечено влияние кислотно-основных центров Бренстеда и Льюиса.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 25-79-20018.

Литература:

- [1] Kamonchanok Roongraung, Surawut Chuangchote, Navadol Laosiripojana. // Catalysts. 2020. V.10. p. 423
- [2] Р.Ф. Алексеев, А.А. Сараев, А.Ю. Куренкова, Е.А. Козлова. // Успехи химии. 2024. 93(5). RCR5124.
- [3] F.Kessler, Y.Zheng, D.Schwarz, C.Merschjann, W.Schnick, X.Wang, M.J.Bojdys. // Nat. Rev. Mater.. 2017. 2. 17030.
- [4] Z. Sun, H. Zhao, X. Yu, J. Hu, Z. Chen// Chem Synth. 2024. 4. 4.

Предиктивный дизайн фотокатализаторов для расщепления воды на основе вычислительного скрининга

Суханова Е.В., Попов З.И.

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

yekaterina.sukhanova@phystech.edu

Водородные технологии занимают одно из ведущих мест среди перспективных и активно развиваемых альтернативных источников энергии. Это обусловлено высокой гравиметрической плотностью энергии водорода ($143 \text{ МДж}\cdot\text{кг}^{-1}$), его универсальностью в применении и отсутствием выбросов углекислого газа при использовании. Подход, при котором солнечная энергия преобразуется в водородное топливо, называется фотокаталитическим расщеплением воды [1] - процессом биомиметрирующим естественный фотосинтез [2]. Этот метод привлекает особое внимание благодаря использованию солнечного света и воды - двух широкодоступных, возобновляемых и экологически безопасных ресурсов [1]. При этом процесс протекает при атмосферных условиях без необходимости в дорогостоящих реагентах или высоких энергозатратах, что делает его потенциально масштабируемым и совместимым с принципами устойчивого развития.

С момента первой демонстрации фотокаталитического расщепления воды прошло уже более 50 лет, тем не менее поиск высокоэффективных и стабильных фотокатализаторов остаётся активной областью исследований. Теоретические оценки показали, что для экономической целесообразности крупномасштабного производства фотокаталитического расщепления воды, требуется достижение величины показателя эффективности преобразования солнечной энергии в водород (STH) в диапазоне 5–10% [3,4], однако до настоящего времени экспериментально достигнутые значения STH для большинства фотокаталитических систем остаются значительно ниже, как правило менее 2%. Сегодня фокус исследователей всё больше смещается в область исследования наноматериалов и гетероструктур на их основе, поскольку их пониженная размерность и квантово-размерные эффекты способны придавать таким системам уникальные оптические, электронные и каталитические свойства.

В качестве фотокатализаторов для расщепления воды выступают полупроводниковые наноматериалы, характеризующиеся шириной запрещенной зоны более 1.23 эВ, обладающие определенным положением краев валентной зоны и зоны проводимости относительно окислительно-восстановительных потенциалов воды, а также способные эффективно поглощать солнечное излучение [5]. В случае гетероструктурных наноматериалов могут быть реализованы различные внутренние механизмы переноса фотоиндуцированных носителей заряда, среди которых особое внимание привлекают Z- [6] и S-схемы [7] фотокатализа. Эти подходы ослабляют термодинамические ограничения на ширину запрещенной зоны, позволяя эффективно использовать узкозонные полупроводники, которые в однокомпонентных системах не способны обеспечить достаточный потенциал для полного расщепления воды, но способные поглощать солнечное излучение в широком диапазоне.

Кроме того, благодаря направленному внутреннему переносу зарядов в Z- и S-схемах достигается не только эффективное пространственное разделение фотоиндуцированных зарядов, но и сохранение носителей с наибольшим редокс-потенциалом. Такой механизм одновременно подавляет рекомбинацию зарядов и максимизирует термодинамический потенциал системы, что делает Z-/S-схемы особенно перспективными для достижения высокой эффективности получения солнечного водорода.

Быстрое развитие методов и алгоритмов машинного обучения открывает возможности для ускоренного поиска и точного прогнозирования свойств каталитических материалов, перспективных для реакций расщепления воды [8]. Используя высокопроизводительный скрининг полупроводниковых материалов на основе теоретической базы данных C2DB [9] и накладывая физически обоснованные ограничения на электронные и оптические свойства материалов, в данной работе были выявлены наиболее перспективные кандидаты для осуществления фотокаталитического расщепления воды в рамках Z(S) схемы.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 25-73-20094.

Литература:

- [1] FUJISHIMA A and HONDA K 1972 Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode *Nature* **238** 37–8
- [2] Zhou H, Fan T and Zhang D An Insight into Artificial Leaves for Sustainable Energy Inspired by Natural Photosynthesis
- [3] Pinaud B A, Benck J D, Seitz L C, Forman A J, Chen Z, Deutsch T G, James B D, Baum K N, Baum G N, Ardo S, Wang H, Miller E and Jaramillo T F 2013 Technical and economic feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production via photocatalysis and photoelectrochemistry *Energy Environ. Sci.* **6** 1983–2002
- [4] Fabian D M, Hu S, Singh N, Houle F A, Hisatomi T, Domen K, Osterloh F E and Ardo S 2015 Particle suspension reactors and materials for solar-driven water splitting *Energy Environ. Sci.* **8** 2825–50
- [5] Nishioka S, Osterloh F E, Wang X, Mallouk T E and Maeda K 2023 Photocatalytic water splitting *Nat. Rev. Methods Primer* **3** 42
- [6] Wang L, Bie C and Yu J 2022 Challenges of Z-scheme photocatalytic mechanisms *Trends Chem.* **4** 973–83
- [7] Xu Q, Zhang L, Cheng B, Fan J and Yu J 2020 S-Scheme Heterojunction Photocatalyst *Chem* **6** 1543–59
- [8] Wang S, Mo P, Li D and Syed A 2024 Intelligent Algorithms Enable Photocatalyst Design and Performance Prediction *Catalysts* **14** 217
- [9] Gjerding M N, Taghizadeh A, Rasmussen A, Ali S, Bertoldo F, Deilmann T, Knøsgaard N R, Kruse M, Larsen A H, Manti S, Pedersen T G, Petralanda U, Skovhus T, Svendsen M K, Mortensen J J, Olsen T and Thygesen K S 2021 Recent progress of the computational 2D materials database (C2DB) *2D Mater.* **8**

Фотокаталитическая деградация метиленового синего в фото-Фентон системе с использованием железокерамического композита на основе нитрида кремния

Крюкова О.Г., Татарина Т.В.
Томский научный центр СО РАН, Томск, Россия
tanya123456780tatarinova@yandex.ru

Удаление органических красителей из сточных вод является актуальной экологической задачей в связи с их высокой токсичностью, химической стойкостью и негативным воздействием на водные экосистемы. Значительная часть красителей, используемых в промышленности, поступает в водные объекты без глубокой очистки. Метиленовый синий (МС), широко применяемый в текстильной промышленности, относится к устойчивым и потенциально канцерогенным соединениям. Традиционные методы водоочистки, включая адсорбцию, коагуляцию, мембранные процессы и озонирование, как правило, обеспечивают лишь частичное удаление окраски и не приводят к полной деструкции молекулы красителя.

Эффективной альтернативой являются усовершенствованные процессы окисления, основанные на генерации высокореакционноспособных радикалов, прежде всего •ОН. Особый интерес представляет фото-Фентон процесс, в котором под действием света ускоряется взаимодействие ионов железа с пероксидом водорода, обеспечивая интенсивное образование активных окислителей. Использование хелатирующих агентов, таких как щавелевая кислота, способствует формированию фоточувствительных железо-оксалатных комплексов и повышает эффективность окислительных превращений за счёт расширения диапазона рабочих условий реакции.

В последние годы повышенное внимание уделяется железокерамическим материалам на основе нитрида кремния (Si_3N_4), демонстрирующим высокую эффективность в гетерогенных фото-Фентон процессах водоочистки [1–3]. Особо перспективными считаются материалы, синтезированные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), характеризующимся низкими энергетическими затратами, технологической простотой и возможностью получения многофазных функциональных систем в одну стадию [5]. В данной работе для синтеза композита использовались доступные сырьевые компоненты — ферросилиций в виде циклонной пыли, отход металлургического производства, и природный ильменит (FeTiO_3), что обеспечивает снижение себестоимости и экологическую целесообразность материала.

В результате синтеза получен композит состава $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-SiN}_2\text{O}_2\text{-TiN-}\alpha\text{-Fe}$, представляющий собой керамическую матрицу нитрида кремния с равномерно распределёнными фазами металлического железа и узкозонного полупроводника TiN. Такое фазовое сочетание обеспечивает совмещение гомогенного и гетерогенного фотокатализа: железо участвует в фото-Фентон реакциях, тогда как TiN способствует вовлечению матрицы в фотоокислительные процессы под действием видимого света.

СД-20

Фотокаталитические испытания проводили в модельном растворе МС (5 мг/л, 2,5 л) при комнатной температуре с использованием гранулированного композита (2 мм). Перед облучением систему выдерживали в темноте для установления адсорбционного равновесия. Растворы пероксида водорода (H_2O_2) и щавелевой кислоты ($H_2C_2O_4$) добавлялись как по отдельности, так и совместно. Концентрацию метиленового синего контролировали спектрофотометрическим методом. Степень деградации красителя рассчитывали по убыли его концентрации в растворе (1).

$$R(\%) = \frac{C_{\text{нач.}} - C_{\text{ост.}}}{C_{\text{ост.}}} * 100 \%, \quad (1)$$

где $C_{\text{нач.}}$ и $C_{\text{ост.}}$ – начальная и остаточная концентрации красителя в растворе.

Зависимости степени деградации метиленового синего от времени при различных условиях представлены на рисунке 1. При использовании только катализатора $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-SiN}_2\text{O}_2\text{-TiN-}\alpha\text{-Fe}$ степень разложения достигает 27,4 % за 240 минут, что связано с протеканием гетерогенного фотокатализа и образованием активных радикалов. Добавление H_2O_2 существенно ускоряет процесс, обеспечивая 84,5 % деградации за счёт фото-Фентон реакций. Введение щавелевой кислоты дополнительно повышает эффективность до 92,8 % вследствие образования фоточувствительных ферриоксалатных комплексов. Максимальная степень деградации (99,6 %) достигается при совместном использовании H_2O_2 и $H_2C_2O_4$ уже через 60 минут, что указывает на выраженный синергетический эффект.

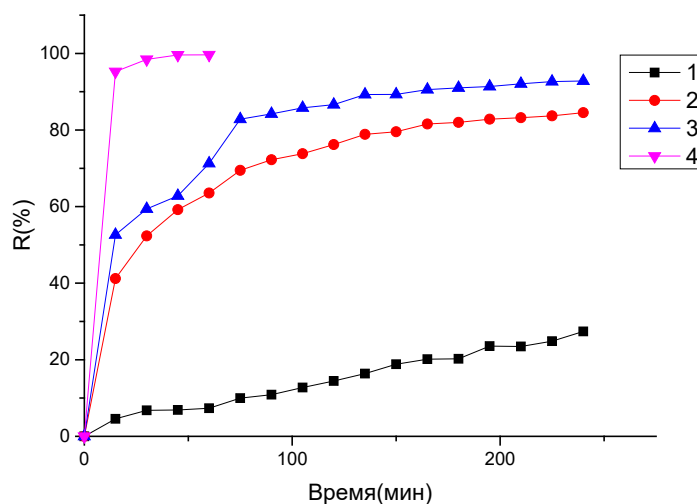


Рис.1 – Эффективность деградации 5 мг/л метиленового синего, $t = 22$ °С, начальное значение pH 5,5 при различных условиях (1– 2г/л катализатор $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-SiN}_2\text{O}_2\text{-TiN-}\alpha\text{-Fe}$ + видимый свет; 2– 2г/л катализатор $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-SiN}_2\text{O}_2\text{-TiN-}\alpha\text{-Fe}$ + 1 ммоль/л H_2O_2 + видимый свет; 3– 2г/л катализатор $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-SiN}_2\text{O}_2\text{-TiN-}\alpha\text{-Fe}$ + 0,06 г/л $H_2C_2O_4$ + видимый свет; 4– 2г/л катализатор $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-SiN}_2\text{O}_2\text{-TiN-}\alpha\text{-Fe}$ + 1 ммоль/л H_2O_2 + 0,06 г/л $H_2C_2O_4$ + видимый свет).

Литература:

- [1] Skvortsova L. N., Bolgaru K. A., Kazantseva K.I. et al. // Russ. Phys. J. 2023. V. 65. P. 1947-1957.
- [2] Skvortsova L. N., Kazantseva K. I., Bolgaru K.A. et al. // Inorg. Mater. 2023. V. 59. P. 321-328.
- [3] Скворцова Л.Н., Макарова В.М., Дычко К.А. и др. // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 33. С. 63–74.

СД-21

Фотодеградация родамина Б с использованием Ga₂O₃ в качестве фотокатализатора

Турнаева У.В., Бугрова Т.А.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия
ylaynatur@gmail.com*

Родамин Б является красителем, широко используемым в полиграфии, текстильной, и фармацевтической промышленности. Данное соединение обладает длительным сроком службы и не является биоразлагаемым из-за своей химической структуры и состава. Загрязнение водоемов, красителями, содержащими бензол, ксантен и аминогруппы, после завершения процессов обработки при использовании производствами родамина Б, может приводить к нарушению водных экосистем и различным проблемам со здоровьем при попадании загрязненной воды в источники питьевого водоснабжения [1]. Для удаления красителей широко используются различные физико-химические методы, окисление, биохимические методы, адсорбция, хлорирование и биodeградация. Однако традиционные методы часто не позволяют эффективно и экономично снизить уровень загрязняющих веществ до желаемого уровня. Фотокаталитическая деградация является перспективным методом, позволяющим окислять и минерализовать органические загрязнители до диоксида углерода и воды или селективно окислять родамин Б в родамин 110 [2, 3, 4]. Кроме того, растворы красителей, в частности родамина Б, используются для оценивания активности гетерогенных фотокатализаторов на основе полупроводников. Несмотря на большое число исследований, посвященных использованию TiO₂-содержащих катализаторов для фотодеградации красителей, оксид галлия так же является перспективным материалом благодаря широкой запрещенной зоне и высокой стабильности в фотокаталитических условиях [5]. Целью данной работы являлось исследование фотодеградации родамина Б с использованием Ga₂O₃, полученного методом осаждения при варьировании осадителя и температуры осаждения.

Для синтеза предшественника оксида галлия путем контролируемого осаждения при варьировании температуры (25 и 55 °С) проводилась одновременная подача 0,1 М нитрата галлия и 0,345 М растворов: карбоната натрия, гидроксида натрия или аммиака в качестве осаждающих агентов. После осаждения осадки были выдержаны в течение 24 часов при температуре осаждения, промыты, высушены при 120 °С и прокалены при 750 °С. Полученные образцы были исследованы методами низкотемпературной сорбции N₂, РФА (в том числе в режиме in situ), синхронного термического анализа и УФ-Вид спектроскопии диффузного отражения. Фотокаталитическую активность приготовленных материалов тестировали в реакции разложения родамина Б при облучении светодиодным источником с длиной волны 375 нм. Обесцвечивание 30 мл раствора родамина Б (C = 2·10⁻⁵ моль/л) проводили в присутствии 15 мг катализатора, в ходе эксперимента фотокатализатор выдерживали в течение 1 ч в анализируемом растворе при постоянном перемешивании в темноте с целью

достижения адсорбционно десорбционного равновесия. Концентрацию родамина Б в анализируемом растворе определяли методом спектрофотометрии.

Согласно результатам термического анализа, для всех образцов характерен экзотермический высокотемпературный фазовый переход (720-780 °С), в ходе которого происходит формирование фазы β -Ga₂O₃, однако, размер частиц фазы различен. Ширина запрещенной зоны определяет одно из важнейших оптических свойств оксида галлия. Изменение температуры синтеза влияет на величину запрещенной зоны полученных материалов незначительно и составляет 4,50-4,52 эВ, а отличие имеет только образец, синтезированный при комнатной температуре с использованием NaOH (4,19 эВ).

Фотокаталитический эксперимент проводился в течение 3 ч с отбором пробы каждые 30 мин. Концентрацию красителя оценивали по высоте максимума поглощения родамина Б, расположенного при 556 нм. Для каждого образца фотокатализатора рассчитали конверсию фотодеградации родамина Б. При увеличении температуры синтеза наблюдается увеличение фотокаталитической активности (27-29,9%), предположительно, вследствие большего размера частиц, формируемых в ходе синтеза. Образцы, синтезированные при комнатной температуре, показали конверсии в диапазоне от 18,2 до 27,5 %. Наибольшую фотокаталитическую активность (конверсия родамина Б – 29,9 %) показал образец, синтезированный при температуре 55 °С с использованием NaOH. Образец с меньшей величиной запрещенной зоны 4,19 эВ показал наименьшую конверсию (18,2 %). Остальные образцы, полученные при температуре 55 °С с использованием карбоната натрия и аммиака, показали 27,7 % и 29,3 % деградации родамина Б.

Литература:

- [1] Yagub M.T., Sen T.K., Afroze S., Ang H.M. // *Advances in colloid and interface science*. 2014. V. 209. P. 172–184.
- [2] Rafiq A., Ikram M., Ali S., Niaz F., Khan, M., Khan Q., Maqbool M. // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2021. V. 97. P. 111-128.
- [3] Saeed M., Muneer M., Haq A.U., Akram N. // *Environmental Science and Pollution Research*. 2022. V. 29. P. 293-311.
- [4] Rauf M.A., Ashraf S.S. // *Chemical engineering journal*. 2009. V. 151. P. 10-18.
- [5] Das B., Das B., Das N.S., Sarkar S., Chattopadhyay K.K. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019. V. 288. P. 109600.

Фотокатализ на основе NiFe_2O_4 : оптимизация состава реакционной среды для максимальной эффективности

Федосенко М.Е.¹, Сайкова С.В.^{1,2}, Немкова Д.И.^{1,2}

1 – Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

2 – Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

misha060803@mail.ru

Необходимость удаления стойких органических загрязнителей из сточных вод стимулирует поиск магнитных фотокатализаторов, сочетающих высокую активность с возможностью легкой регенерации [1]. Одним из таких материалов является феррит никеля, сочетающий магнитные свойства с высокой химической стабильностью.

В работе путем совместного осаждения солей Fe(II) и Ni(II) с последующим окислением кислородом воздуха синтезирован NiFe_2O_4 и исследована его фотокаталитическая активность в реакции разложения индигокармина. Показано, что в продукте наряду с основной фазой NiFe_2O_4 присутствует 9.6 % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, что вероятно связано с неполным окислением ионов Fe^{2+} в условиях синтеза. Однако состав образца не сказывается на его фотокаталитических свойствах (степень деструкции индигокармина за 60 минут облучения ($\lambda_{\text{max}} = 340 \text{ нм}$, 13 Вт) не превышала 10% (рис. 1а, кривая 2)). Это связано с быстро протекающей электрон-дырочной рекомбинацией, что также подтверждалось максимумом на спектре фотолюминесценции (рис. 1б).

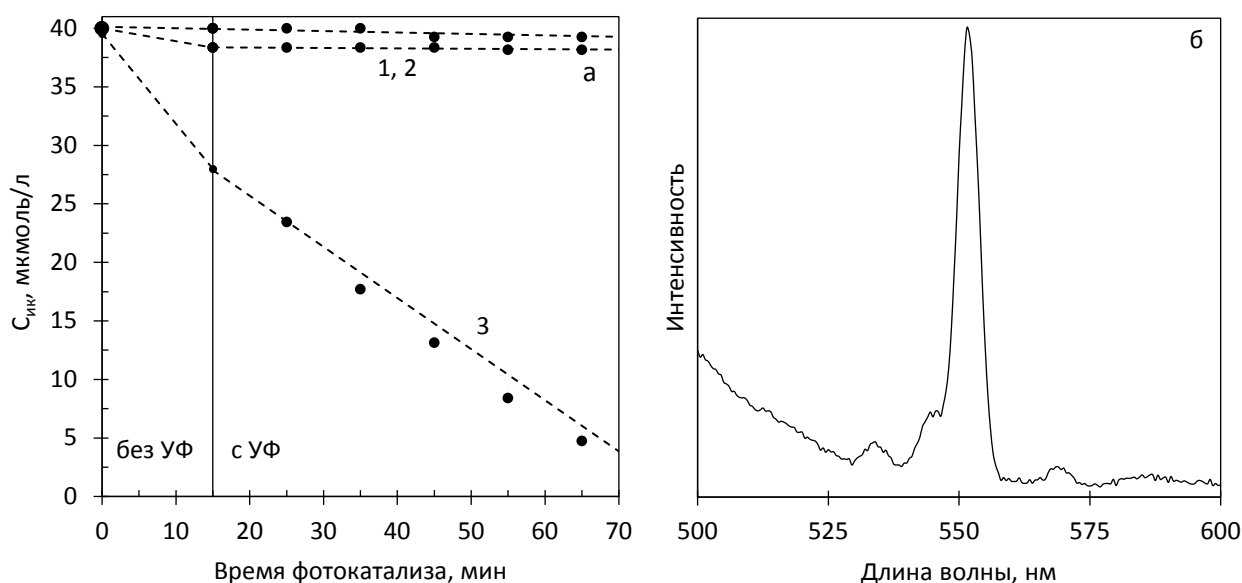


Рис. 1 – (а) кинетические кривые деструкции индигокармина: (1) саморазложение красителя, (2) в присутствии $50 \text{ мг NiFe}_2\text{O}_4$ и (3) в присутствии H_2O_2 (0.011 моль/л) и (б) спектр фотолюминесценции NiFe_2O_4

Для повышения фотокаталитической активности полученного материала использовали жертвенные агенты (цитрат, карбонат и гидрокарбонат натрия, пероксид водорода). Установлено, что добавление цитрата, карбоната и гидрокарбоната натрия не приводит к существенному увеличению скорости разложения красителя, тогда как введение пероксида водорода существенно активизирует фотокаталитический процесс (рис. 1а, кривая 3). При этом

СД-22

высокая степень деструкции индигокармина (до 80 % за 60 мин облучения) достигается уже при низкой концентрации H_2O_2 (0.011 моль/л), значительно меньшей по сравнению с используемыми в большинстве литературных аналогов. С использованием ловушек активных форм кислорода показано, что в данной системе ключевую роль в разложении красителя играет синглетный кислород.

Таким образом, NiFe_2O_4 может быть эффективным фотокатализатором за счёт рационального подбора состава реакционной среды. Предложенный подход открывает возможность создания простых, масштабируемых и легко регенерируемых фотокаталитических систем очистки воды от устойчивых органических загрязнителей.

Литература:

[1] Nasser M. // Applied surface science materials. 2023. V.15. P. 100395.

Изучение механизма субстрат-иницируемого бензильного и альдегидного С-Н фторирования

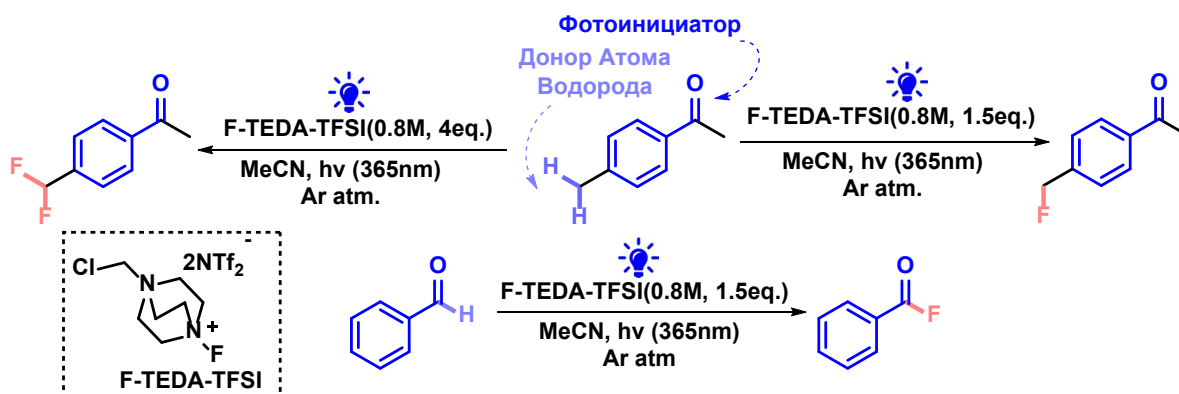
Черновский Н.Д.^{1,2}, Дян О.Т.¹, Заикин П.А.¹

1 – Новосибирский институт органической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

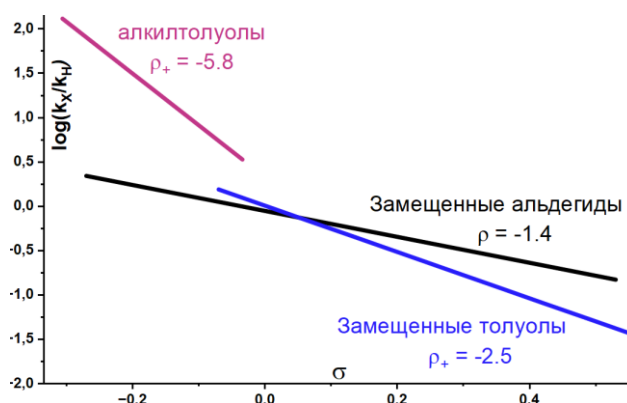
2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

n.chernovskii@g.nsu.ru

Фторорганические соединения занимают около 25% фармацевтического и агрохимического рынков, а также находят приложения в материаловедении и органическом синтезе [1,2]. За последнее десятилетие появилось множество методов радикального С-Н фторирования, позволяющих ввести фтор в молекулу без префункционализации [3].



◆ Без добавления катализаторов и добавок ◆ Высокие выходы ◆ Экономия растворителя



◆ КИЭ = 1.75-2.0 ◆ $k(2^\circ) > k(3^\circ) > k(1^\circ)$ ◆ Квантовые выходы до 180

Рис. 1. Фотохимическое субстрат-иницируемое С-Н фторирование.

Нами разработан подход фотохимического субстрат-иницируемого фторирования С-Н связей ароматических карбонильных соединений в отсутствие катализаторов посредством инициации карбонильной группой субстрата, позволяющий получать бензилфториды и ароилфториды с высокими выходами [4,5]. Проведено систематическое изучение механизма наблюдаемых процессов методами формальной и конкурентной кинетики. Продемонстрировано участие фторирующих реагентов F-TEDA-X в стадии инициации посредством тушения люминесценции и изменению оптического спектра поглощения субстратов, а также наблюдаемой следовой фрагментации арилкетонов до соответствующих ацилфторидов. Процесс фторирования альдегидов является цепным с квантовыми выходами вплоть до 180 и первым порядком по фторирующему реагенту. Цепь ведет N-центрированный

СД-23

катион-радикал, для которого были изучены механизмы формального переноса атома водорода. Межмолекулярный КИЭ водорода для толуола равен 2,0; для бензальдегида 1,75. С помощью анализа эффектов заместителя выявлено увеличение полярности ПС в ряду бензальдегиды-толуолы-алкилтолуолы в рамках континуальной модели протон-сопряженного переноса электрона. Таким образом, происходит смещение к более асинхронному переходному состоянию с ранним переносом электрона и поздним переносом протона.

Благодарности: Сотрудникам ЦКП НИОХ СО РАН

Литература:

- [1] Inoue M., Sumii Y., Shibata N. //ACS omega. 2020. Т. 5. №. 19. С. 10633-10640.
- [2] Fujiwara T., O'Hagan D. //Journal of Fluorine Chemistry. 2014. Т. 167. С. 16-29.
- [3] Szpera R. et al. //Angewandte Chemie International Edition. 2019. Т. 58. №. 42. С. 14824-14848.
- [4] Chernovskii N., Zaikin P., Chemrxiv, 2024, 10.26434/chemrxiv-2024-r4bzn-v2.
- [5] Патент RU 2830372 С1. Способ получения фторангидридов ароматических кислот. Заикин П.А., Черновский Н.Д.; 2024.11.18.

ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ

Секция 1

Фундаментальные основы и новые материалы

Секция 2

Фотокатализ для альтернативной энергетики

Секция 3

Механизмы и моделирование реакций, дизайн реакторов, практическое применение

ЗД-01 ÷ ЗД-10

Пленочные композиты $Ti/TiO_2-SiO_2-MO_x/MFe_2O_4$ ($M=Cu, Co, Zn$) для фотокаталитической деградации метилового оранжевого

Балацкий Д.В.¹, Будникова Ю.Б.², Арефьева О.Д.^{1,2}, Пономарева М.С.^{1,2}

1 – Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

2 – Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

denis.balatskiy@bk.ru

Синтез пленочных композитных материалов часто требует комбинирования разных методов и технологий, позволяющих последовательно формировать многослойные композиты с заданным составом и свойствами. Разработка пленочных композитов на основе диоксида титана, модифицированного соединениями переходных металлов, перспективна для создания фотокаталитически активных материалов, не требующих последующего отделения фотокатализатора из раствора. В последние годы ферриты переходных металлов активно используются в различных областях науки и техники благодаря своим различным функциональным свойствам [1]. Особый интерес представляет использование ферритов переходных металлов в качестве фотокатализаторов для разложения органических загрязнителей.

Одним из подходов к получению пленочных композитов является комбинирование метода плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) с золь-гель технологией. Нанесение ферритов переходных металлов MFe_2O_4 ($M=Cu, Co, Zn$) на кремнийсодержащие ПЭО-покрытия с высокой пористостью и шероховатостью позволяет получать пленочные композиты с определенной фотокаталитической активностью [2]. Улучшение фотокаталитических свойств таких композитов может быть достигнуто путем создания гетероструктур MO_x/MFe_2O_4 вследствие эффективного разделения фотогенерированных зарядов (электронов и дырок) и уменьшения скорости их рекомбинации [3].

В данной работе комбинированием метода ПЭО и золь-гель технологии были получены пленочные композиты $Ti/TiO_2-SiO_2-MFe_2O_4$ ($TiSi/MFe_2O_4$) и $Ti/TiO_2-SiO_2-MO_x/MFe_2O_4$ ($TiSi/MO_x/MFe_2O_4$) ($M=Cu, Co, Zn$). Композиты получены путем нанесения золя на основе желатина на поверхность предварительно полученных методом ПЭО Ti/TiO_2-SiO_2 образцов с последующим двухстадийным отжигом: сначала при температуре 300 °С в течение 2 ч и далее при 800 °С в течение 30 мин. Для получения $TiSi/MFe_2O_4$ и $TiSi/MO_x/MFe_2O_4$ образцов использовали золи, содержащие нитраты Fe(III) и M(II) в мольных соотношениях $[M(II)]/[Fe(III)]$ 1:2 и 1:1 соответственно. Состав, структура и морфология поверхности пленочных композитов были исследованы методами РФА, СЭМ, РФЭС. Исследование фотокаталитических свойств полученных образцов было проведено на примере реакции деградации метилового оранжевого (МО, 10 мг/л, pH 3.5) при воздействии УФ и солнечного света. Степень деградации МО в присутствии $TiSi/MFe_2O_4$ и $TiSi/MO_x/MFe_2O_4$ образцов, представлена на рисунке 1. В отсутствие исследуемых композитов (холостой опыт) степень деградации МО не превышала 29 и 10 % после 3 ч воздействия УФ- и солнечного света, соответственно.

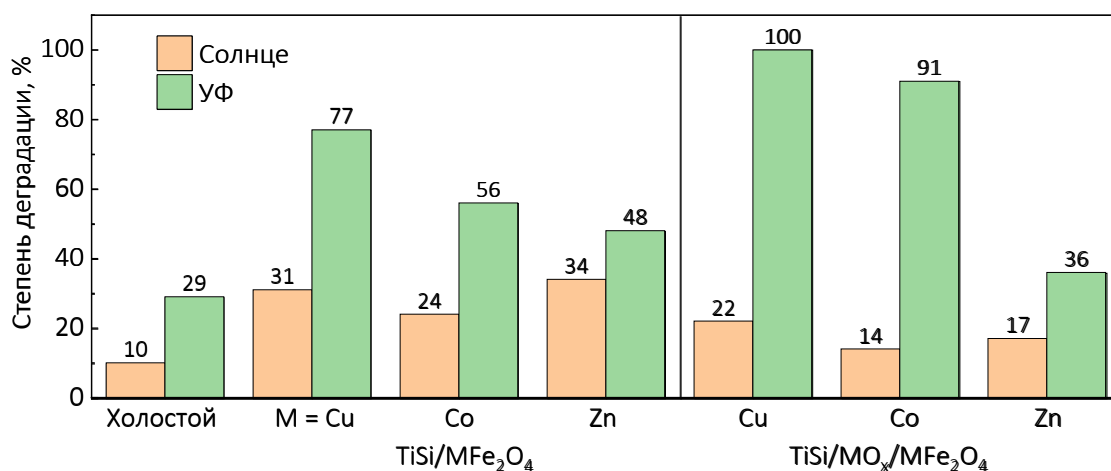


Рис. 1. Степень деградации МО для композитов $TiSi/MFe_2O_4$ и $TiSi/MO_x/MFe_2O_4$ под воздействием УФ и солнечного света

В присутствии $TiSi/CuFe_2O_4$ и $TiSi/CoFe_2O_4$ композитов степень деградации МО составляет 77 и 56 % соответственно, в то время как в присутствии $TiSi/CuO_x/CuFe_2O_4$ и $TiSi/CoO_x/CoFe_2O_4$ композитов степень деградации МО достигает 100 и 91 % соответственно. Более высокая фотокаталитическая активность $TiSi/Cu(Co)O_x/Cu(Co)Fe_2O_4$ образцов по сравнению $TiSi/Cu(Co)Fe_2O_4$ образцами может быть обусловлена возникновением гетеропереходов $Cu(Co)O_x/Cu(Co)Fe_2O_4$, способствующих более эффективному разделению фотогенерированных зарядов. Наиболее низкая степень деградации МО достигается в присутствии цинксодержащих образцов: для $TiSi/ZnFe_2O_4$ и $TiSi/ZnO/ZnFe_2O_4$ композитов она составляет 48 и 36% соответственно. В последнем случае наблюдалось гипсохромное смещение максимума поглощения на 25 нм, что является свидетельством перехода МО из кислотной в основную форму [4]. Более высокая фотокаталитическая активность $TiSi/Cu(Co)O_x/Cu(Co)Fe_2O_4$ и $TiSi/Cu(Co)Fe_2O_4$ образцов по сравнению с цинксодержащими образцами может быть обусловлена присутствием в них катионов меди и кобальта в разной степени окисления, что способствует более эффективному протеканию окислительно-восстановительных реакций. Таким образом пленочные композиты, содержащие на поверхности гетероструктуры $CuO_x/CuFe_2O_4$ и $CoO_x/CoFe_2O_4$, перспективны в качестве фотокатализаторов деградации органических загрязнителей.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ИХ ДВО РАН № FWFN (0205)-2025-0001.

Литература:

- [1] Hazra S., Ghosh N.N. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2014. Т.14. №2. С. 1983–2000.
- [2] Balatskiy D., Budnikova Yu., Bratskaya S., Vasilyeva M. // J. Compos. Sci. 2023. Т.7. № 7.
- [3] Lin Z., Shukai H. и др. // Journal of Alloys and Compounds. 2025. Т.1042. С. 184174.
- [4] Иванов В.М., Цепков М.Г., Фигуровская В.Н. // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2010. Т.51. №6. С. 445-449.

Аддитивное производство фотокаталитических систем на основе наночастиц диоксида титана

Владимирова А.А., Николаева Е.В., Газенаур Е.Г.
Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия
gvinalen21@gmail.com

Работа посвящена разработке технологии 3D-печати фотокаталитических композитных материалов с наночастицами диоксида титана (TiO_2) для создания функциональных материалов, используемых в решении задач экологической очистки воздуха и воды.

Актуальность исследования обусловлена растущей потребностью в эффективных и экономичных методах нейтрализации загрязнителей (органических соединений, NO_x , летучих органических веществ и др.). Традиционные способы очистки зачастую энергозатратны или не обеспечивают полной деструкции вредных веществ. Фотокаталитические материалы на основе TiO_2 способны под действием света разлагать загрязнители до безвредных продуктов (CO_2 и H_2O), однако их применение ограничено из-за сложности формования функциональных материалов заданной геометрии и неравномерного распределения фотокатализатора в матрице. Хотя технология 3D-печати продемонстрировала потенциал для создания структурированных фотокаталитических систем [1-3], вопросы, связанные с оптимизацией состава пасты/филамента, достижением максимальной дисперсности наночастиц в полимерной матрице и обеспечением долговременной стабильности напечатанных структур, требуют дальнейшего изучения.

В работе использовались: фотополимерная смола Anycubic ABS-Like Pro 2 Resin, прозрачная (основа композита), наночастицы TiO_2 Degussa P25 и изопропиловый спирт для промывки. Образцы получали методами 3D-печати - стереолитографией (SLA) с послойной фотополимеризацией под УФ-излучением ($\lambda = 405$ нм, толщина слоя 25–100 мкм) в фотополимерном 3D-принтере Anycubic Photon Mono 4 с камерой дозасветки и мойки (серии Wash and Cure).

На первом этапе проведены эксперименты по получению тестовых пластин размером 30*30 толщиной 2 мм, методом 3D-печати (стереолитографии, SLA) с варьированием концентрации наночастиц TiO_2 в фотополимерной смоле (в диапазоне 1–10% по массе). Для каждого состава оптимизированы параметры печати (толщина слоя, время экспозиции УФ-засветки) с целью обеспечения однородности структуры и отсутствия дефектов. Полученные образцы подвергли промывке изопропиловым спиртом, УФ-отверждению. Для подтверждения наличия и фиксации наночастиц в полимерной матрице выполнен рентгеноструктурный анализ (XRD), который выявил характерные пики фазы анатаза TiO_2 , входящего в состав Degussa P25, ответственного за фотокаталитическую активность. На основании проведённых исследований установлено, что концентрация наночастиц TiO_2 на уровне 3% (по массе) является оптимальной для сохранения механической прочности фотокаталитических композитов.

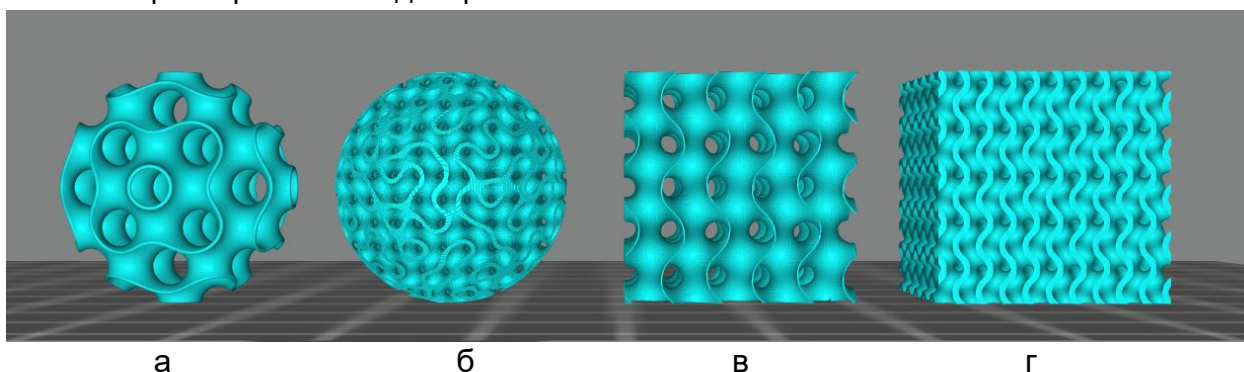
В рамках исследования проведено компьютерное 3D-моделирование и 3D-печать композитных фотокаталитических структур на основе гироида - геометрической фигуры с периодической поверхностью, обладающей оптимальными функциональными свойствами, позволяющими обеспечивать максимальную площадь контакта на единицу объёма фотокатализатора TiO_2 с загрязнителями. Эффективность гироидных структур в фотокатализе была продемонстрирована ранее [4]. В настоящей работе мы фокусируемся на

ЗД-02

систематическом исследовании влияния ключевых геометрических параметров (период, толщина стенок, пористость) такой структуры, на её функциональные характеристики.

Параметрическую генерацию гироидных моделей проводили в CAD-системе Blender, в ходе 3D моделирования варьировали ключевые геометрические параметры: период гироида (2–10 мм), который определяет масштаб пор, толщину стенок (0,2–0,8 мм) влияющую на прочность, удельную поверхность и объёмную долю пустот (30–60 %) которые регулируют проницаемость и массоперенос.

Для моделирования применена регулярная воксельная сетка с шагом 0,3 мм (куб) и адаптивная сетка с уплотнением у полюсов (шар, шаг 0,2–0,4 мм), что исключает самопересечения и искажения геометрии. На рисунке 1 приводятся изображение гироида с разными параметрами 3D-моделирования.



а б в г
Рис. 1. Гироиды с разным размером пор: (а) – шар с размером пор 20 %, (б) – шар с размером пор 60 %, (в) – куб с размером пор 20 %, (г) – куб с размером пор 60 %

На основании проведённых экспериментов и анализа параметров выделены оптимальные условия для создания гироидных структур в форме куба и шара, обеспечивающие баланс фотокаталитической активности и механической прочности.

Для базовой геометрии выбраны размеры: куб с ребром 20 мм и шар диаметром 20 мм — это обеспечивает удобство лабораторных испытаний и интеграции в проточные реакторы. Критический параметр — период гироида (λ) — установлен на уровне 3 мм: что дает высокую удельную поверхность ($\sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$) и гарантирует эффективную диффузию реагентов. Толщина стенок зафиксирована на 0,5 мм, что обеспечивает механическую прочность без трещин при печати и отжиге, сохраняя при этом проницаемость для газов и жидкостей. Объёмная доля пустот составляет 60 %, что создаёт баланс между пористостью (массоперенос), прочностью структуры и равномерным распределением катализатора.

Литература:

- [1] Efficient photocatalytic reactors via 3D printing: SLA fabrication and TiO_2 hybrid materials / I. S. O. Barbosa, (и др.) // RSC Advances. – 2025. - Vol. 15. - P. 2275-2286. - DOI: 10.1039/D4RA07121B.
- [2] Additive manufacturing of polymer-derived titania for one-step solar water purification / A. Vyatskikh, (и др.) // Materials Today Communications. - 2018. - Vol. 15. - P. 288-293. - DOI: 10.1016/j.mtcomm.2018.02.010.
- [3] 3D printed chitosan scaffolds: A new TiO_2 support for the photocatalytic degradation of amoxicillin in water / L. Bergamonti, (и др.) // Water Research. - 2019. - Vol. 163. - Art. 114841. - DOI: 10.1016/j.watres.2019.114841.
- [4] Sheikh R. A. 3D Printed Hierarchical Gyroid Structure with Embedded Photocatalyst TiO_2 Nanoparticles / R. A. Sheikh // ResearchGate. – 2017. – December.

Фотокатализ без света – эффект высокоспинового алюминия. Генерирование, микробиологические особенности, химический след

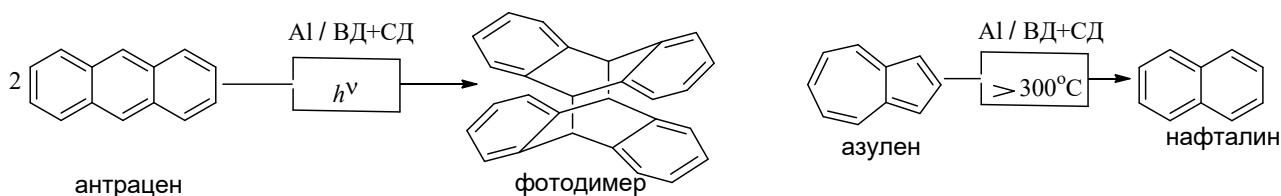
Вольева В.Б.¹, Рыжакова А.В.¹, Овсянникова М.Н.¹, Жорин В.А.², Коверзанова Е.В.²,
Левина И.И.¹

1 – Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

2 – Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
Москва, Россия

violetta.voleva@gmail.com

Один из методов получения наноразмерных частиц металлов заключается в измельчении их бинарных композиций с органическими веществами, препятствующими обратному процессу компактизации металлов. Алюминий в композициях с антраценом и азуленом в условиях пластического течения под воздействием высокого давления (10-20 МПа) и сдвиговых деформаций (ВД+СД) на поворотных наковальнях Бриджмена (угол поворота 100°) образует дисперсии, которые в поле постоянного магнита проявляют свойства ферромагнетиков – притягиваются постоянным магнитом. В основном состоянии атом Al одновалентен с заполнением высших молекулярных орбиталей $3s^23p^1$. С энергией 83 ккал/грамм-атом возможен переход Al в возбужденное трехвалентное состояние $3s^13p^2$ Al (III) [1]. Условия ВД+СД обеспечивают энергию такого перехода. С участием Al (III) происходят превращения органических компонентов композиций – образование 9',9',10',10'-диантрацена, в обычных условиях образующегося при УФ-облучении, а также изомеризация азулена в нафталин, что в обычных условиях происходит при температурах выше 300°C.



Дисперсии металлов, полученных в условиях ВД+СД, приобретают более высокую антибактериальную активность (тестовые микроорганизмы *Staphylococcus albus* и *Escherichia coli*), чем необработанные порошки металлов (Cu, Zn и т.д.). Характеристической особенностью генерируемого в условиях ВД+СД Al (III), оказался эффект значительного **стимулирования** роста бактерий.

Литература:

[1] Б.В. Некрасов. Основы общей химии т. II. – М.: Химия, 1973 – 688 с.

Фентон-подобные катализаторы на основе аморфного диоксида кремния для разрушения тетрациклина

Арефьева О.Д.^{1,2}, Емельяненко Т.А.¹, Либанов В.В.¹

1 – Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

2 – Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

emelyanenko.ta@dvfu.ru

Реакция Фентона является одной из наиболее широко исследуемых для окисления стойких органических веществ. Основными недостатками Фентон-процесса являются образование большого количества осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и узкий интервал pH. В настоящее время для решения данных проблем используются Фентон-подобные катализаторы, в составе которых возможно применение не только железа, но и других металлов, включая Co, Mn, Cr, Mo и др. Среди них кобальт занимает второе место, поскольку его соединения обладают стабильностью в водных растворах и способны быстро генерировать радикалы [1, 2].

Цель работы – исследовать процесс деградации тетрациклина с использованием кобальтсодержащих Фентон-подобных катализаторов на основе аморфного диоксида кремния.

В настоящей работе из смеси нитрата кобальта и кремнезема методом механохимической активации было получено четыре образца Фентон-подобных катализаторов с массовым соотношением Co : Si = 0,2 : 1 (Si-Co-M, Si-Co-РШ(т), Si-Co-PC(т), Si-Co-РШ(о)). В качестве матрицы был использован кремнезем минерального и биогенного происхождения. Образцы Si-Co-РШ(т) и Si-Co-PC(т) получены на основе аморфного диоксида кремния, выделенного из рисовой шелухи и соломы окислительным обжигом с предварительной обработкой 0,1 М раствором соляной кислоты. Катализатор Si-Co-РШ(о) был синтезирован с применением кремнезема, осажденного из щелочного гидролизата рисовой шелухи. Для Si-Co-M был использован кремнезем минерального происхождения (марка «Ковелос Чистогон»).

ИК-спектры синтезированных Фентон-подобных катализаторов характеризуются наличием полос поглощения, соответствующих колебаниям связей Si-O-Si ($469\text{-}473\text{ см}^{-1}$; $802\text{-}804\text{ см}^{-1}$ и $1100\text{-}1105\text{ см}^{-1}$) и O-H ($1630\text{-}1634\text{ см}^{-1}$, $3436\text{-}3439\text{ см}^{-1}$) [3]. Для образцов Si-Co-РШ(о) и Si-Co-M фиксируется полоса поглощения в области 970 см^{-1} , которую можно отнести к силанольной связи (Si-OH). В спектрах всех катализаторов присутствуют полосы поглощения при $567\text{-}573\text{ см}^{-1}$, наиболее типичные для оксида кобальта Co_3O_4 , которые отвечают $\text{Co}^{2+}\text{-O}$ -связям в тетраэдрических позициях, а также при $662\text{-}664\text{ см}^{-1}$, свойственные $\text{Co}^{3+}\text{-O}$ -связям в октаэдрической координации [4-6].

Согласно данным рентгенофазового анализа образцы находятся в аморфно-кристаллическом состоянии. О наличии аморфной фазы свидетельствует размытый пик на рентгенограммах в области $2\theta = \sim 25\text{-}30^\circ$. Во всех катализаторах присутствует кристаллическая фаза кубического Co_3O_4 .

ЗД-04

Каталитические свойства полученных образцов оценивали на примере реакции деградации тетрациклина без (Фентон-процесс) и при облучении видимым светом (фото-Фентон процесс). Источником видимого света была светодиодная лампа Gauss LEDD E27/A67 с номинальной мощностью 35 Ватт и цветовой температурой 4100 К (максимум излучения с длиной волны 600 нм). Для учета сорбции тетрациклина поверхностью катализаторов были проведены исследования без добавления пероксида водорода в условиях, аналогичных Фентон процессу (сорбционный процесс) (табл. 1).

Таблица 1. Степень разложения тетрациклина в различных процессах, %

Процесс	Фентон-подобные катализаторы			
	Si-Co-M	Si-Co-ПШ(т)	Si-Co-PC(т)	Si-Co-ПШ(о)
Фото-Фентон	78±5	77±4	80±4	74±8
Фентон	81±2	77±2	82±2	83±2
Сорбционный	42±6	56±6	39±5	11±5

Степень деградации тетрациклина в присутствии всех исследуемых катализаторов в условиях фото-Фентон и Фентон процессов статистически не отличается друг от друга. Поэтому облучение видимым светом не влияет на генерацию радикалов. Активация пероксида водорода происходит ионами кобальта (Co^{2+}) на поверхности катализатора с образованием АФК.

В ходе работы была изучена устойчивость образцов в растворе тетрациклина. С этой целью было измерено содержание Со в водном растворе тетрациклина после его деградации. Во всех случаях наблюдается выщелачивание кобальта в раствор (0,26-2,23 мг/л). Минимальная концентрация катионов кобальта в растворе после деградации наблюдается в присутствии Si-Co-ПШ(о).

Таким образом, получены кобальтсодержащие Фентон-подобные катализаторы на основе аморфного диоксида кремния с массовым соотношением Со : Si = 0,2 : 1. Установлено, что все образцы проявляют каталитическую активность в процессе деградации тетрациклина в водном растворе. Степень деградации находится в пределах от 77 до 83%.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН FWFN (0205)-2025-0005.

Литература:

- [1] R. Andreatti, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta // *Catalysis today*. 1999. Vol. 53. № 1. P. 51-59.
- [2] Liu, Y. // *Chemical Engineering Journal*. 2023. Vol. 466. Art. 143147.
- [3] Чукин Г. Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма / ООО «Принта». 2008. 172 с.
- [4] G. A. M. Ali, O. A. Fouad, S. A. Makhlof // *Journal of alloys and compounds*. 2013. Vol. 579. P. 606-611.
- [5] S. Farhadi, M. Javanmard, G. Nadri // *Acta Chimica Slovenica*. 2016. Vol. 63, № 2. P. 335-343.
- [6] Z. Zha, W. Zhu, F. Chen, J. Qian, X. Liu, L. Sun, Z. Wu, Z. Chen // *Catalysts*. 2019. Vol. 9, № 10. P. 809.

Синтез и характеристика композитов ZnO-SiO₂, модифицированных восстановленным оксидом графена

Арефьева О.Д.^{1,2}, Кубик И.А.¹

1 – Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

2 – Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

kubik.ia@dvfu.ru

Появление новых видов загрязняющих веществ, таких как стойкие органические загрязнения, поверхностно-активные вещества, гормоны, требует поиска и исследований эффективных технологий, обеспечивающих качественную очистку воды. Одним из перспективных и наиболее инновационных видов передовых окислительных процессов считается фотокатализ, достоинством которого является отсутствие каких-либо дополнительных способов доочистки стоков. На сегодняшний день перспективными для очистки сточных вод являются фотокатализаторы на основе природных компонентов.

Цель работы – исследовать фотокаталитические свойства композитов ZnO-SiO₂ с матрицей из биогенного кремнезема, модифицированных восстановленным оксидом графена в реакции деградации метилового оранжевого.

В данном исследовании методом соосаждения был синтезирован композит Zn-Si (ZnO – 40 масс. %, SiO₂ – масс. 60 %) из ксерогеля диоксида кремния из рисовой шелухи и Zn(CH₃COO)₂·2H₂O. Далее были получены четыре образца ZnO-SiO₂, модифицированных восстановленным оксидом графена (rGO): Zn-Si-rGO-z с массовой долей rGO от 0,25 до 5 %, где z = 0,25, 1, 3, 5.

Фотокаталитическую активность образцов Zn-Si-rGO-z оценивали в реакции деградации метилового оранжевого в условиях облучения солнечным светом (рис.).

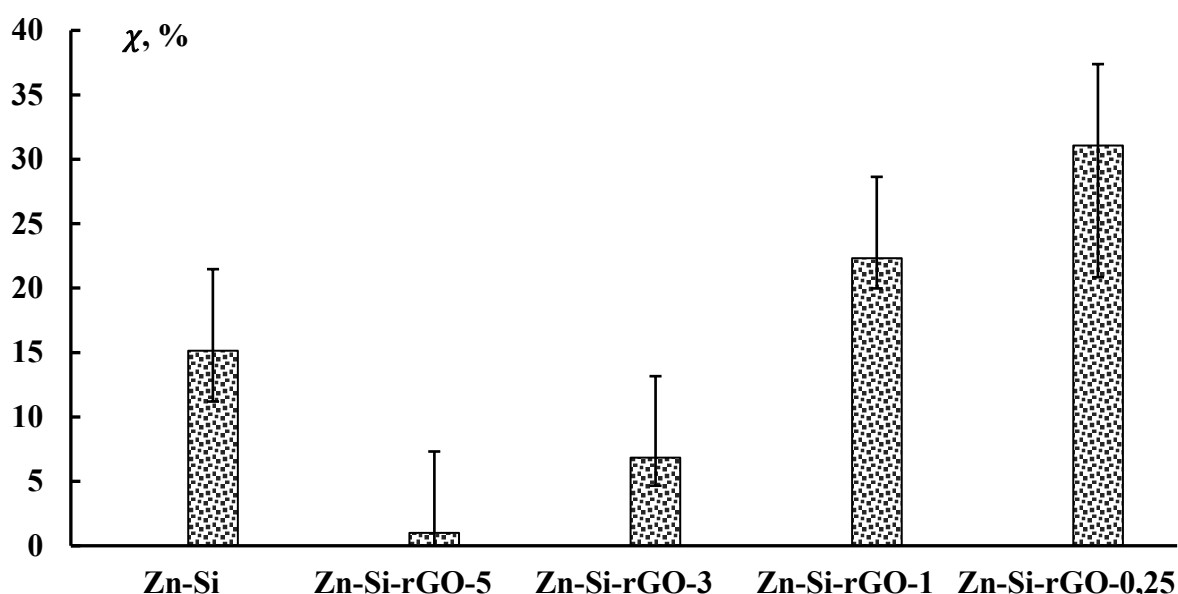


Рис. Эффективность разложения метилового оранжевого в присутствии Zn-Si-rGO-z при облучении солнечным светом

ЗД-05

Из рис. видно, что с понижением количества rGO в композитах увеличивается степень деградации метилового оранжевого. Объяснить такую зависимость можно тем, что избыток rGO может экранировать активные центры ZnO и выступать в качестве центров рекомбинации, снижая общую эффективность как показано в [1, 2]. Наибольшая степень деградации красителя характерна для образца Zn-Si-rGO-0,25. Если сравнивать степень разрушения модифицированного (Zn-Si-rGO-0,25) и немодифицированного (Zn-Si) образцов, то в присутствии Zn-Si-rGO-0,25 она 2 раза выше. Более высокую эффективность Zn-Si-rGO-0,25 проявляет благодаря следующим ключевым преимуществам модификатора: значительной удельной поверхности, которая обеспечивает большую площадь адсорбции реагентов и высокой подвижности носителей заряда [3-5].

Кинетика реакции деградации красителя в условиях облучения солнечным светом подтвердила применимость модели псевдо-первого порядка для описания процесса деградации в присутствии Zn-Si и Zn-Si-rGO-0,25, при этом константа скорости для катализатора Zn-Si-rGO-0,25 в 2 раза больше.

Для оценки устойчивости исследуемых фотокатализаторов в водных растворах было определено содержание катионов Zn^{2+} в растворе метилового оранжевого после фотокаталитической деградации. Концентрация катионов цинка в растворе в присутствии Zn-Si-rGO-0,25 в 4 раза меньше. Обусловлено это тем, что rGO благодаря своей двумерной природе улучшает механическую и термическую стабильность композитов, предотвращает агрегацию и выщелачивание активных металлических наночастиц [6, 7].

Таким образом, в настоящей работе показано, что композиты Zn-Si-rGO-z являются фотоактивными в реакции деградации метилового оранжевого при облучении солнечным светом. Степень деградации красителя составила 1-31 %. Имобилизация rGO в композит способствовала его стабилизации в водном растворе.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН № FWFN-2025-0005.

Литература:

- [1] M. Savithri, G. Theertharaman, S. Balakumar // *Materials Today Chemistry*. 2025. Vol. 44. P. 1-21.
- [2] J. Hao, Z. Xia, G. Wen, X. Feng, L. Zhang, Y. Weng // *Chemical Physics Letters*. 2018. Vol. 711. P. 100-106.
- [3] A. Beizavi, M. Boroujerdnia // *Ceramics International*. 2024. Vol. 50. P. 1-10.
- [4] Y. Kim, H. Shin, D. Jang, J. Lee, Y.-A. Lee, S. W. Joo, J. Kim, M. Kang // *Applied Materials Today*. 2025. Vol. 42. Art. 102586. P. 1-18.
- [5] Z. Liu, X. Zhao, X. Duan, X. Ren, C. Mankelov // *Journal of Colloid And Interface Science*. 2025. Vol. 700. Art. 138349. P. 1-13
- [6] E.A. Bekele, H.A. Korsu, Y.M. Desalegn, G.G. Bekele // *Journal of Alloys and Compounds*. 2025. Vol. 1041. Art. 183779. P. 1-17.
- [7] M. Varshini, R. Manimekalai // *Materials Science & Engineering B*. 2025. Vol. 317. Art. 118214. P. 1-18.

Синтез и исследование аммонийных производных слоистых перовскитоподобных оксидов $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ и $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

Логинов А.В., Курносенко С.А., Силуков О.И., Зверева И.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
st128848@student.spbu.ru

Ионообменные слоистые перовскитоподобные оксиды являются перспективными гетерогенными фотокатализаторами процессов генерации водорода и очистки водных сред от органических загрязнителей. Одной из их уникальных особенностей является наличие химически активного межслоевого пространства, способного участвовать в реакциях ионного обмена и интеркаляции [1]. В частности, путём замещения исходных щелочных межслоевых катионов на протоны (протонирования) и последующего внедрения в межслоевое пространство аминов на основе слоистых перовскитоподобных оксидов могут быть получены алкиламмонийные производные, уже успевшие хорошо зарекомендовать себя в реакциях фотокаталитического получения водорода [2,3]. В то же время аналогичные производные оксидов с межслоевыми катионами неорганического аммония изучены достаточно слабо. Так, в доступной литературе сообщается о возможности синтеза подобных производных из щелочных ниобатов и титанатов в расплавах солей аммония [4,5], однако отсутствует детальный анализ полученных продуктов (количественный состав, структурные особенности, функциональные свойства).

Настоящий доклад посвящён получению аммонийных производных $(\text{NH}_4)\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ на основе слоистых перовскитоподобных оксидов $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ и $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, а также исследованию их физико-химических свойств, включая фотокаталитическую активность и устойчивость в условиях фотокатализа. Синтез исходных щелочных форм оксидов осуществлялся по высокотемпературной твердофазной технологии. Возможность получения аммонийных производных на основе каждого из них изучалась как по литературной методике ионного обмена в расплаве нитрата аммония, так и путём интеркаляции аммиака из водного раствора в протонированные формы оксидов, впервые проведённой авторами. Фотокаталитические свойства и устойчивость полученных материалов изучались в реакции генерации водорода из водно-метанольного раствора. Соединения были охарактеризованы с использованием методов порошкового рентгенодифракционного анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния, термогравиметрии, энергодисперсионного рентгеновского и CHN-анализа. Было установлено, что описанная в литературе методика ионного обмена в расплаве применима лишь для получения аммонийных производных ниобата $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, тогда как в случае титаната $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ она приводит к преимущественному образованию его протонированной формы $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. В то же время интеркаляция аммиака из водного раствора в предварительно протонированные формы рассматриваемых оксидов позволяет успешно получить целевые аммонийные производные на основе обоих соединений. Исследование аммонийных производных как фотокатализаторов генерации водорода показало, что они уступают по проявляемой активности ранее изученным алкиламмонийным

производным, однако обладают существенно более высокой устойчивостью к деградации в условиях фотокатализа.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-73-10110-П) с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Нанотехнологии», «Физические методы исследования поверхности», «Диагностика функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники», «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Инновационные технологии композитных наноматериалов»

Литература:

- [1] Rodionov I.A., Zvereva I.A. Photocatalytic activity of layered perovskite-like oxides in practically valuable chemical reactions // Russian chemical reviews. 2016. Vol. 85. № 3. P.248–279.
- [2] Voytovich V.V. et al. Study of *n*-alkylamine intercalated layered perovskite-like niobates $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ as photocatalysts for hydrogen production from an aqueous solution of methanol // Frontiers in chemistry. 2020. Vol. 8. № 300.
- [3] Kurnosenko S.A. et al. Photocatalytic activity of *n*-alkylamine and *n*-alkoxy derivatives of layered perovskite-like titanates $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) in the reaction of hydrogen production from an aqueous solution of methanol // Catalysts. 2021. Vol. 11(11). № 1279.
- [4] Dion M. Nouvelles familles de phases $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ a feuillets «perovskites» // Materials research bulletin. 1981. Vol. 16. № 11. P.1429–1435.
- [5] Schaak R.E. $\text{Na}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{and Dy}; 0 \leq x \leq 1$): a new series of ion-exchangeable layered perovskites containing B-site manganese // Chemistry of materials. 2002. Vol. 14. № 1. P.442–448.

Особенности фотокаталитического кросс-сочетания норборненов с йодбензолом

Поволяев П.С., Дураков С.А., Флид В.Р.

МИРЭА – Российский технологический университет

Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

povolyaev Pavel@mail.ru

Норборнены (НБН) и их производные представляют собой важный класс соединений, широко применяемых в органической химии благодаря уникальным физико-химическим свойствам [1]. Они применяются для получения фармацевтических препаратов, высокоплотных топлив и различных функциональных материалов [2]. Однако, получение замещенных НБН является сложной задачей в связи с особенностью их строения из-за образования множества изомеров и побочных продуктов. Процесс кросс-сочетания НБН с йодбензолом как правило протекает при нагревании в среде ДМФА с восстановителем [3].

Нами открыта и исследована фотокаталитическая система, применение которой позволяет получать продукты нортрицикланового строения при отсутствии восстановителя в более мягких условиях. Улучшены технологические показатели: в реакции Кателлани конверсия реагентов за 24 часа возрастает с 62% до 95% [4]. Также было изменено направление реакции: фенилнорборнен (1) в фотокаталитическом процессе был обнаружен в следовых количествах.

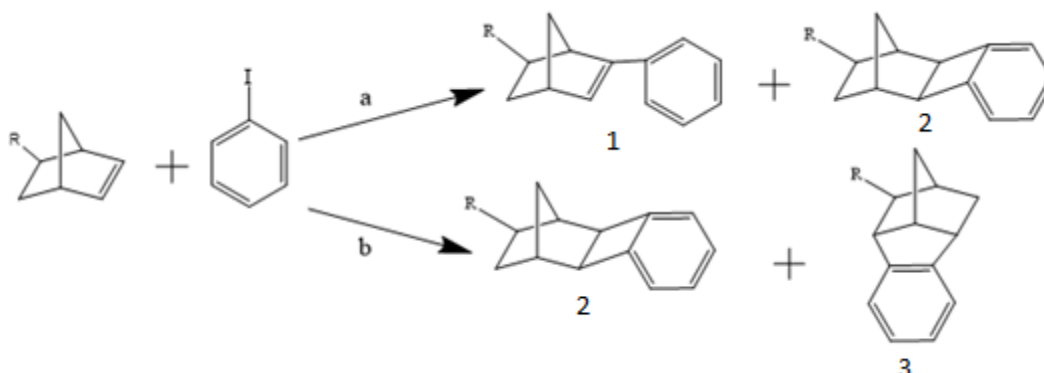


Рис. 1. Схемы реакции норборненов с йодбензолом. Схема (а) реакция Кателлани с использованием восстановителя, схема (б) фотокаталитический процесс.

Подобраны оптимальные условия фотокаталитического кросс-сочетания НБН с йодбензолом в инертной атмосфере (в диапазоне излучения $\lambda = 420-440$ нм), изучено влияние типа металла (палладий, празеодим, хром, неодим, кобальт, никель, серебро, марганец титан, лютеций, родий, медь) на протекание процесса. Лучшие показатели демонстрируют комплексы на основе палладия. Оптимальные растворители - диметилсульфоксид и ацетонитрил, обладающие высоким значением дипольного момента и координирующей способностью по отношению к палладию. Для эффективной стабилизации каталитической системы необходимо применение избытка объемных фосфиновых лигандов. Проведено предварительное исследование кинетики процесса с использованием циклогексилдифенилфосфина (CycPh_2P) (рис. 2).

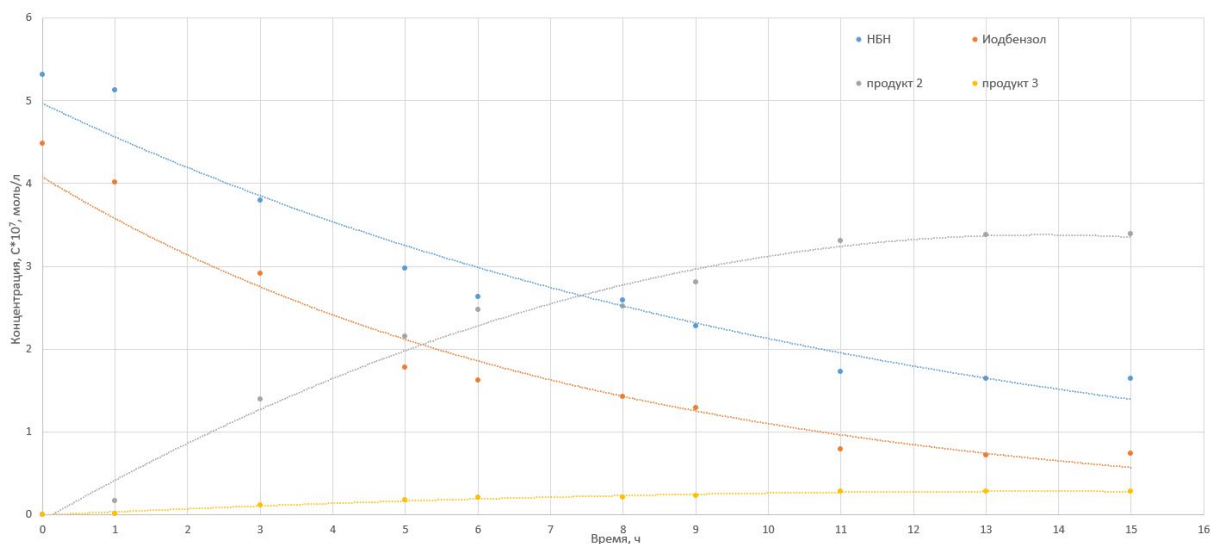


Рис. 2. Кинетика фотокаталитического кросс-сочетания НБН и йодбензола. $C^0_{\text{НБН}} = 5,54 \cdot 10^{-7}$ М, $C^0_{\text{йодбензол}} = 4,44 \cdot 10^{-7}$ М, $\text{Pd/НБН} = 1/20$, $\text{Pd/СурPh}_2\text{P} = 1/4$, $T = 50$ °С, $\tau = 15$ ч, в ацетонитриле.

В ходе реакции происходит равномерное расходование йодбензола и НБН. Продукт 1 образуется в следовых количествах. Соотношение продуктов 2 и 3 зависит от строения фосфинового лиганда и варьируется от 1:4 до 1:10. Полученные результаты свидетельствуют о возможности дополнительного влияния излучения на каталитическую реакцию кросс-сочетания НБН с йодбензолом.

Литература:

- [1] V. R. Flid, M. L. Gringolts, R.S. Shamsiev and E. Sh. Finkelshtein, Russ. Chem. Rev., 2018, 87, 1169-1205:10.1070/RCR4834.
- [2] S. Kulprathipanja, J. E. Rekoske, D. Wei, R. V. Slone, T. Pham, C. Liu, Modern Petrochemical Technology: Methods, Manufacturing and Applications, Wiley, Germany, 2021, 320 pp.; DOI: 10.1002/9783527818167.
- [3] Martins A., Mariampillai B., Lautens M., Synthesis in the key of Catellani: norbornene-mediated ortho C–H functionalization /CH Activation., 2009, 1-33 pp, DOI: 10.1007/128_2009_13.
- [4] Catellani, M., & Ferioli, L. An improved synthesis of 1, 4-cis, exo-hexa-or tetrahydromethano-or-ethanobiphenylene derivatives catalyzed by palladium complexes. Synthesis, 1996, 769-772. DOI: 10.1055/s-1996-4286.

Висмутсодержащие оксидные ПЭО покрытия на титане, модифицированные rGO: характеристики и фотоэлектрохимические свойства

Попов Д.П.^{1,2}, Пономарева М.С.^{1,2}

1 – Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

2 – Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

popov.dp@dvfu.ru

Одним из наиболее перспективных методов производства экологически чистого топлива - водорода, является фотоэлектрохимическое разложение воды под воздействием света с использованием полупроводниковых материалов [1]. Наиболее широко исследуемыми фотоэлектродами являются пленочные материалы на основе TiO_2 , который обладает химической стабильностью, фотокоррозионной стойкостью и высокой активностью под действием ультрафиолетового света. Однако высокая ширина запрещенной зоны и высокая скорость рекомбинации фотоиндуцированных носителей заряда ограничивают его широкое применение [2]. Улучшить свойства TiO_2 можно путем его допирования или модифицирования различными металлами, неметаллами, и их соединениями, в том числе висмутом и его оксидом [3]. Одним из эффективных методов формирования фотоэлектродов на основе модифицированного диоксида титана, является плазменное электролитическое окисление (ПЭО). Согласно работам [4, 5] включение углеродных наноструктур, например восстановленного оксида графена (rGO), может оказывать положительное влияние на морфологию и оптические свойства покрытий.

Целью данной работы являлось одностадийное плазменно-электролитическое формирование висмутсодержащих оксидных покрытий на титане, модифицированных rGO, и исследование их характеристик и фотоэлектрохимических свойств.

Покрытия на титане формировали в анодно-катодном режиме ($i_a=i_k=0.2 \text{ A/cm}^2$; $\tau 0.02 \text{ c}$) в электролите, содержащем $0.01 \text{ M Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, 0.02 M ЭДТА , $0.1 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ с добавлением и без добавления 1 г/л rGO . Образцы были изучены методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионного анализа (ЭДА) и диффузного отражения.

СЭМ изображения сформированных покрытий представлены на рис. 1. Согласно СЭМ снимкам на поверхности всех образцов присутствуют дендритные структуры, более развитые на поверхности Ti/Bi/rGO образца (рис. 1б). ЭДА анализ показал, что все покрытия содержат углерод, кислород, титан и висмут. При этом содержание висмута в образце Ti/Bi/rGO в 3 раза выше по сравнению с Ti/Bi образцом.

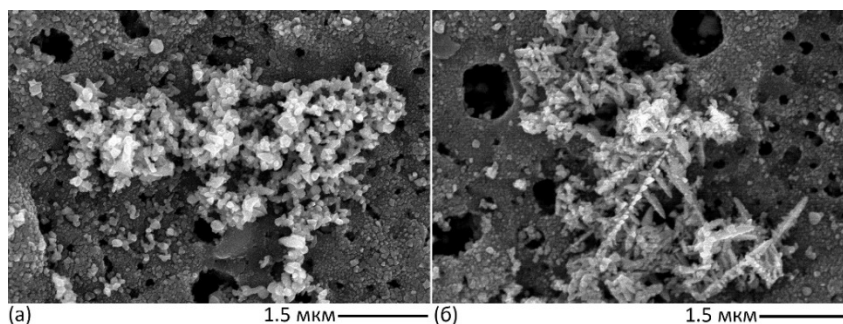


Рис. 1. СЭМ снимки поверхности образцов (а) - Ti/Bi ; (б) - Ti/Bi/rGO

На рис. 2а приведены спектры диффузного поглощения образцов. Видно, что для образца без висмута (TiO_2) наблюдается максимум поглощения при 385 нм, что соответствует TiO_2 . Для висмутсодержащих образцов наблюдаются широкие полосы поглощения в видимой области спектра. На рис. 2б приведены графики Тауца, с помощью которых были определены значения ширины запрещенной зоны E_g в приближении прямого перехода. Для образцов Ti/Bi и $\text{Ti}/\text{Bi}/\text{rGO}$ значения E_g равны 2.83 и 2.68 эВ соответственно.

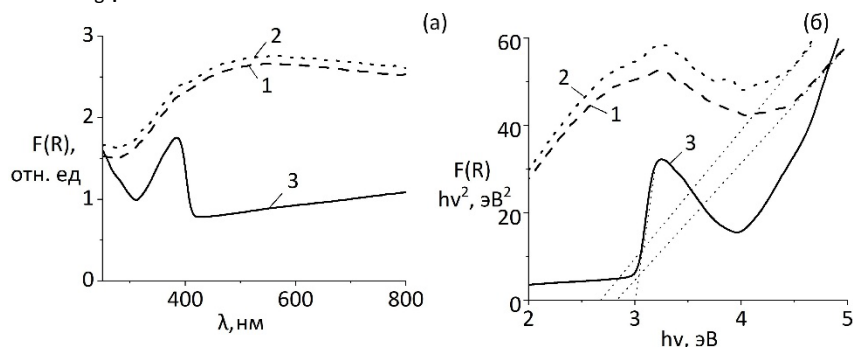


Рис. 2. Спектры диффузного поглощения (а) и графики Тауца (б) для 1 – Ti/Bi , 2 – $\text{Ti}/\text{Bi}/\text{rGO}$, 3 – TiO_2

Профили фототоков, возникающих под действием УФ и видимого света, представлены на рис. 3. Видно, что висмутсодержащие образцы обладают большим откликом под действием как видимого, так и УФ света по сравнению с образцом TiO_2 . В обоих случаях $\text{Ti}/\text{Bi}/\text{rGO}$ генерирует большие фототоки по сравнению с Ti/Bi образцом.

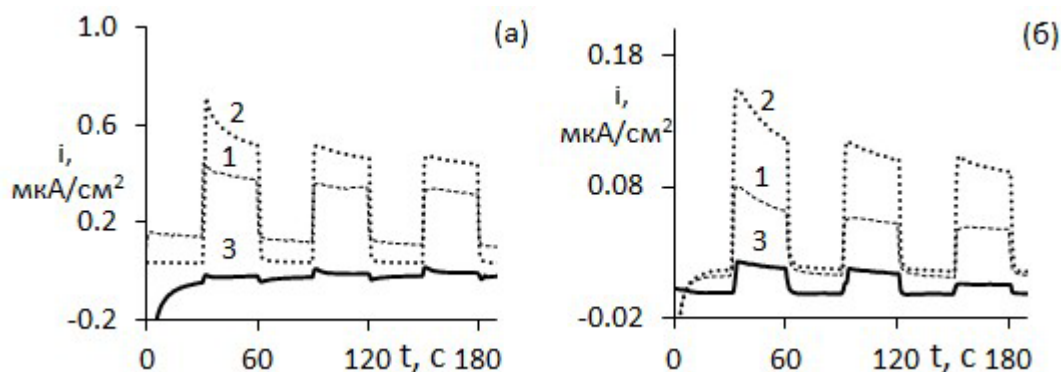


Рис. 3. Профили фототоков, генерируемые образцами Ti/Bi (1), $\text{Ti}/\text{Bi}/\text{rGO}$ (2) и TiO_2 (3), под действием УФ (а) и видимого света (б)

Таким образом, показано, что добавление rGO в висмутсодержащий электролит приводит к ПЭО формированию покрытий с более развитыми дендритными структурами на поверхности и большим содержанием висмута. В свою очередь это может быть причиной улучшения оптических и фотоэлектрохимических свойств висмутсодержащих пленочных композитов, получаемых методом ПЭО.

Литература:

- [1] Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2000. V. 1. P. 1-21.
- [2] Yarmand B., Sadrnezhad S.K. // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2010. V. 12. N 7. P. 1490–1497.
- [3] Lu N., Chen Z., Li Y. et al. // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. 5491–5496.
- [4] Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M. et al. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 9919–9986.
- [5] Alothoum M.A.S. // Crystals. 2025. T. 15. N 11. P. 944.

Синтез и исследование физико-химических и фотокаталитических свойств железосодержащих мезопористых цеолитов

Самадов А.Р.¹, Курносенко С.А.¹, Оруджев Ф.Ф.², Магомедова А.Г.², Зверева И.А.¹,
Шеляпина М.Г.¹, Петрановский В.П.³

1 – Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

2 – Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

3- Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Ensenada, Mexico

irina.zvereva@spbu.ru

В последние годы все большее внимание уделяется применению цеолитов в фотокаталитической очистке воды и воздуха [1], где цеолиты служат либо в качестве подложек для фотоактивных частиц, либо в качестве собственных полупроводниковых материалов с широкой запрещенной зоной, что ограничивает их фотоактивность ультрафиолетовой областью спектра.

В докладе представлены результаты исследования образцов цеолита ZSM-5 с разной пористостью, достигнутой в ходе выщелачивания, и модифицированных железом в ходе ионного обмена. Исследование методами РФА, СЭМ, ЭДС, РФЭС, СДО показало, что предварительная щелочная модификация ZSM-5, сопровождаемая образованием мезопор и последующим ионным обменом с ионами Fe^{3+} , позволяет целенаправленно регулировать текстурные и оптические свойства цеолита. Образование мезопор увеличивает доступность внутренних каналов для гидратированных ионов железа и способствует образованию многоядерных кластеров Fe_xO_y , сохраняя при этом некоторые изолированные центры Fe^{3+} , способные замещать Al в каркасе. Эти структурные изменения существенно влияют на оптический отклик: даже небольшое количество железа заметно уменьшает энергетическую ширину запрещенной зоны и расширяет спектр поглощения в области видимого света [2].

Фотокаталитическая активность изучена в реакциях окисления красителя метиленового синего и антибиотика метронидазола. Показано, что увеличение содержания железа и изменение текстуры цеолита могут снижать сорбционную ёмкость, но одновременно усиливать собственно каталитическую составляющую процесса, особенно в режимах Фентона и Фото-Фентона.

Таким образом, разложение органических соединений в присутствии цеолитов, модифицированных ионами железа, представляет особый интерес в связи с возможностью реализации комбинированных фотохимических и радикально-окислительных механизмов. С учетом сорбционных свойств полученные модифицированные мезопористые цеолиты перспективны для аддитивных технологий очистки воды при мягких условиях освещения.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, грант № 075-15-2025-661.

Литература:

[1] Du T. et al. The role and progress of zeolites in photocatalytic materials // Environ. Res. 2025. Vol. 268. P. 120771.

[2] Zvereva I.A., Samadov A., Kurnosenko S.A., Kirichenko S.O., Shelyapina M.G., Petranovskii V. // Molecules 2026. V.31. 23.

Фотокаталитические свойства нанокompозитных покрытий Ti/TiO₂/MnO₂ на пористых порошковых материалах из губчатого титана

Степанова К.В., Яковлева Н.М., Чупахина Е.А., Кокатев А.Н.
Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия
lady.cristin4ik@yandex.ru

Нанотрубчатый анодный оксид титана (НТАОТ) активно исследуется для использования в качестве каталитически и фотокаталитически активного материала [1]. Однако применение НТАОТ сдерживается низкими механическими свойствами, малыми значениями фотоотклика, а также невысоким КПД преобразования энергии солнца в электрическую. При формировании НТАОТ имеет место увеличение удельной поверхности ($S_{уд}$) и, соответственно, химической активности, анодируемого металла более значительное для образцов пористых порошковых материалов из губчатого титана (ППМ ГТ). Известно [1], что ширина запрещенной зоны для TiO₂ составляет $E_g = 3.1-3.2$ эВ при длине волны края собственного поглощения $\lambda=387$ нм, что соответствует УФ-диапазону спектра излучения.

Для уменьшения ширины запрещенной зоны НТАОТ может быть дополнительно подвергнут термообработке или модифицирован наночастицами, обладающими каталитическими и фотокаталитическими свойствами, например, γ -MnO₂ ($E_g \sim 1-2$ эВ) [2, 3] или подвергнут термообработке. В работах [4, 5] показано, что в результате вакуумного отжига образцов НТАОТ/ППМ ГТ при $T=820^\circ\text{C}$ в течение 30 мин аморфный НТАОТ преобразуется в многофазный кристаллический оксид, для которого наблюдается устойчивая тенденция к уменьшению исходной концентрации метилового оранжевого с 5 мг/л до 2.8 мг/л (то есть эффективность составляет $\approx 44\%$) при облучении в течение 7 ч светом видимого диапазона.

Целью работы являлось получение нанокompозитных покрытий на поверхности ППМ ГТ, анодированных в водном фторсодержащем электролите 10% H₂SO₄ + 0.15% HF и модифицированных наночастицами γ -MnO₂.

Было использовано два вида титаноксидных матриц. Первая, рентгеноаморфный НТАОТ с диаметром пор/трубок 30–70 нм [6], вторая (рис.1а) – микроконусные (МКК) TiO₂ с кристаллитами анатаза [7]. Для модификации титаноксидных матриц диоксидом марганца использовались две методики. Первая — термическое разложение KMnO₄ [8]. Вторая — окислительно-восстановительная реакция KMnO₄ с перекисью водорода.

Установлено, что в первом случае присутствуют термостойкие наночастицы γ -MnO₂ [8]. Увеличение количества γ -MnO₂ в оксидных матрицах достигалось цикличностью процесса. Показано, что после трех циклов термического разложения KMnO₄ на поверхности микроконусных TiO₂ наряду с нанотрубками и МКК анатаза присутствуют частицы γ -MnO₂ размером от 60 до 300 нм. Каталитические испытания композитов Ti/TiO₂/MnO₂ в реакции окисления CO в CO₂ показали, что полученные композиты проявляют каталитическую активность при температурах выше 300–350°C, а при 500°C конверсия на образцах Ti/TiO₂/MnO₂ достигает 59–65%. Оценка оптической ширины запрещенной зоны микроконусных титаноксидных матриц дает значение $E_g = 3.31 \pm 0.10$ эВ. Тогда как для

ЗД-10

композита $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ (2 цикла) получено $E_g = 3.02 \pm 0.10$ эВ, длина волны края собственного поглощения $\lambda = 412 \pm 14$ нм, что соответствует фиолетовой области видимого спектра излучения. Следует отметить (рис. 1б), что в результате модификации наблюдается также появление поверхностной пленки MnO_2 , что снижает удельную поверхность композита. При использовании второй методики (7 циклов) пленка на поверхности титаноксидной матрицы отсутствует (рис. 1в), на поверхности оксидной пленки присутствуют ультрадисперсные частицы диоксида марганца от 30 до 60 нм.

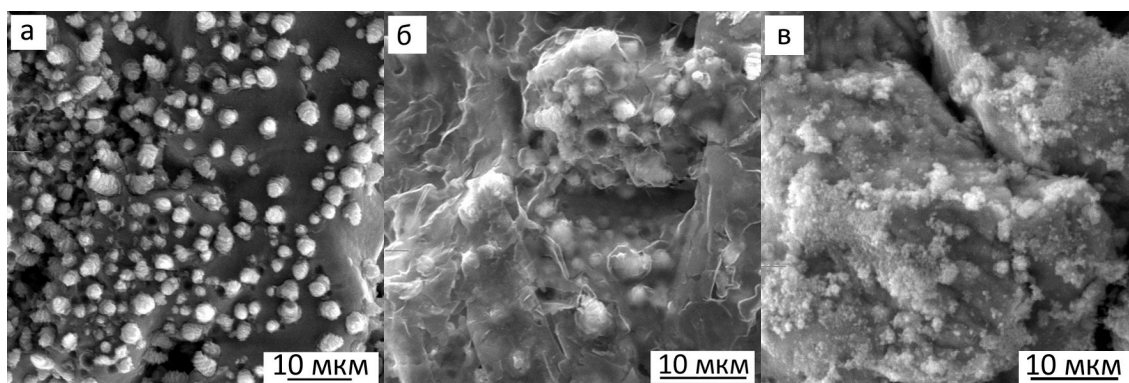


Рис. 1. СЭМ-изображения анодированных в 10% H_2SO_4 + 0.15 %HF при $j_m = 1300$ мА/г образцов ППМ ГТ до (а) и после модификации MnO_2 : (б) методом термического разложения KMnO_4 и химическим методом с применением H_2O_2 (в)

Таким образом, с применением двух методик модификации частицами $\gamma\text{-MnO}_2$ созданы композитные покрытия $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ на поверхности анодированных пористых порошковых материалов из губчатого титана. Достигнутые результаты подтверждают, что исследование анодного структурирования ППМ ГТ с дальнейшей модификацией диоксидом марганца весьма актуально и открывает перспективы расширения спектра функциональных применений порошковых титановых материалов, в том числе для получения новых каталитических и фотокаталитических нанопокровтий, активных в видимой области спектра.

Литература:

- [1] Kumari H. et al. // Water Air Soil Pollut. 2023. V. 234, № 349. P. 1-46.
- [2] Chiam S.-L., Pung S.-Y., Yeoh F.-Y. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2020. P. 5759–5778.
- [3] Ma Q. et al. // Separation and Purification Technology. 2017. V. 189. P. 193–203.
- [4] Степанова К.В., Кокатев А.Н., Шульга А.М., Комлева Д.М. // Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование: Материалы XIX региональной научной конференции. – Благовещенск: Амурский гос. ун-т, 2021, С. 81–84.
- [5] Степанова К. В., Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Шульга А. М. // Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка = Powder metallurgy : Surface Engineering, New Powder Composite materials. Welding : сб. докл. 13-го Междунар. симп. (Минск, 5–7 апр. 2023 г.). В 2 ч. Ч. 2 / Нац. акад. наук Беларуси [и др.] ; редкол.: А. Ф. Ильющенко (гл. ред.) [и др.]. – Минск : Беларуская навука, 2023. С. 203–210.
- [6] Кокатев А.Н. и др. // Журнал технической физики. 2018. Т. 88. Вып. 9. С. 1377 – 1383
- [7] Яковлева Н.М. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2022. Т. 24 № 4. С. 572–583.
- [8] Кокатев А.Н. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 5. С. 517–524.

Список участников

АГАПОВ Иван Валерьевич

Санкт-Петербургский государственный университет
Санкт-Петербург
ivann.agapov@gmail.com

АЛЕКСЕЕВ Михаил Сергеевич

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва
alekseev@ips.ac.ru

АЛЕКСЕЕВ Роман Федорович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
ralekseev@catalysis.ru

БАЛАЦКИЙ Денис Викторович

Дальневосточный федеральный университет
Владивосток
denis.balatskiy@bk.ru

БЕЛКОВА Наталия Викторовна

Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН
Москва
nataliabelk@ineos.ac.ru

БОБАТКОВА Евгения Викторовна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
bobatkova@catalysis.ru

БУХТИЯРОВ Валерий Иванович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
vib@catalysis.ru

ВЕРГИЛЕСОВ Роман

Национальный исследовательский Томский государственный университет
Томск
vergilesov.roman@bk.ru

ВЛАДИМИРОВА Алёна Александровна

Кемеровский государственный университет
Кемерово
gvinalen21@gmail.com

ВОДЯНКИНА Ольга Владимировна

Национальный исследовательский Томский государственный университет
Томск
vodyankina_o@mail.ru

ВОЛЬЕВА Виолетта Борисовна

Институт биохимической физики
им. Н.М. Эмануэля РАН
Москва
violetta.voleva@gmail.com

ВОТКИНА Дарья Евгеньевна

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Томск
dev2@tpu.ru

ГАФУРОВ Зуфар Нафигуллович

Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН
Казань
zufargo@gmail.com

ГОРБУНОВА Алина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Томск
aag84@tpu.ru

ГРИБОВ Евгений Николаевич

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
gribov@catalysis.ru

ГРИГОРЬЕВ Владислав Вадимович

ООО "Завод Аэролайф"
Москва
info@airlife.ru

ДУБИНИН Евгений Викторович

ООО «ЭЛЕМЕНТ»
Новосибирск
dubinin@element-msc.ru

ДУБРОВ Денис Павлович

АО «Контракт Холдинг»
Москва
d.dubrov@exnovo.ru

ЕМЕЛИН Алексей Владимирович

Санкт-Петербургский государственный университет
Санкт-Петербург
alexei.emeline@spbu.ru

ЕМЕЛЯНЕНКО Тимур Афезович

Дальневосточный федеральный университет Владивосток
emelyanenko.ta@dvfu.ru

ЖУКОВ Иван Владимирович

Международный томографический центр
СО РАН
Новосибирск
i.zhukov@tomo.nsc.ru

ЖУРАВЛЕВ Иван Андреевич

Институт химии СПбГУ
Санкт-Петербург
st128854@student.spbu.ru

ЖУРЕНКО Ангелина Владимировна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
angelinazhurenok@gmail.com

ЗВЕРЕВА Ирина Алексеевна

Санкт-Петербургский государственный
университет
Санкт-Петербург
irina.zvereva@spbu.ru

КВАШНИН Александр Геннадьевич

Сколковский институт науки и технологий
Москва
A.Kvashnin@skoltech.ru

КИРИЛЮК Иван Сергеевич

МАОУ СШ № 23
Красноярск
kirilyuk_2008@bk.ru

КОЖУРКИН Константин Дмитриевич

Институт органического синтеза УрО РАН
Екатеринбург
korsar207s@yandex.ru

КОЗЛОВ Денис Владимирович

Центр НТИ по Новым функциональным
материалам — НГУ
Новосибирск
kdv@catalysis.ru

КОЗЛОВА Екатерина Александровна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
kozlova@catalysis.ru

КОНОНЕНКО Елизавета Сергеевна

Международный томографический центр
СО РАН
Новосибирск
elizaveta.kononenko@tomo.nsc.ru

КОПТЮГ Игорь Валентинович

Международный томографический центр
СО РАН
Новосибирск
koptyug@tomo.nsc.ru

КОРЕПАНОВ Вячеслав Евгеньевич

Национальный исследовательский Томский
государственный университет
Томск
corepanow.vyacheslaw@yandex.ru

КРАСНОБОРОДЬКО Сергей Юрьевич

ООО Научно-технологический центр «ЭМТИОН»
Москва
krasnoborodko@mteon.ru

КРИВОНОГОВ Артём Николаевич

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
akriv@catalysis.ru

КРЫЛОВА Татьяна Анатольевна

ООО «ЭЛЕМЕНТ»
Екатеринбург
krylova@element-msc.ru

КУБИК Илья Алексеевич

Дальневосточный федеральный университет
Владивосток
kubik.ia@dvfu.ru

КУРЦЕВИЧ Екатерина Андреевна

Национальный исследовательский Томский
политехнический университет
Томск
eak123@tpu.ru

КЫЗЛАСОВА Дарья Александровна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
d.kyzlasova@g.nsu.ru

ЛЕБЕДЕВ Данила Сергеевич

Московский государственный университет
Москва
1733192@VK.RU

ЛОБАНОВА Валерия Владимировна

Национальный исследовательский Томский
государственный университет
Томск
vallobanova.tsu@mail.ru

ЛОГИНОВ Александр Вадимович

Институт химии СПбГУ
Санкт-Петербург
st128848@student.spbu.ru

ЛОГУНОВА Светлана Сергеевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
logunova@catalysis.ru

ЛЫЖИНА Ксения Юрьевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
kseniya@catalysis.ru

ЛЬВОВА Екатерина Сергеевна

Национальный исследовательский Томский
государственный университет
Томск
lvovaa2014@gmail.com

ЛЮЛЮКИН Михаил Николаевич

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
lyulyukin@catalysis.ru

МАГОМЕДОВА Асият Германовна

Дагестанский государственный университет
Махачкала
asiyat_magomedova1996@mail.ru

МАКАРОВА Валерия Михайловна

Национальный исследовательский Томский
государственный университет
Томск
funnyuppy2001@mail.ru

МАМОНТОВ Григорий Владимирович

Национальный исследовательский Томский
государственный университет
Томск
GrigoriyMamontov@mail.ru

МОРОЗОВА Мария Евгеньевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
m.morozova4@catalysis.ru

НИКУЛАИЧЕВ Семён

Национальный исследовательский Томский
государственный университет
Томск
nikulaichev.s.n@gmail.com

НОСКОВА Алёна Сергеевна

Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского
Нижний Новгород
noskova_alna@ro.ru; alena.noskova@unn.ru

ОБРАЗЦОВ Михаил Владимирович

ООО «ЭЛЕМЕНТ»
Екатеринбург
obraztsov@element-msc.ru

ОРУДЖЕВ Фарид Фахреддинович

Дагестанский государственный университет
Махачкала
farid-stkha@mail.ru

ПАРМОН Валентин Николаевич

Сибирское отделение
Российской академии наук
Новосибирск
parmon@sb-ras.ru

ПЕРШИН Антон Алексеевич

ООО "Завод Аэролайф"
Москва
info@airlife.ru

ПЕРШИН Степан Антонович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
pershinspa@mail.ru

ПЕСКОВА Елизавета Евгеньевна

Национальный исследовательский Мордовский
государственный университет
Саранск
e.e.peskova@mail.ru

ПОВОЛЯЕВ Павел Сергеевич

МИРЭА – Российский технологический
университет, Институт тонких химических
технологий им. М.В. Ломоносова
Москва
povolyae.pasha@yandex.ru

ПОЛЬСКИХ Данил Андреевич

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
pol.d.a@catalysis.ru

ПОПОВ Дмитрий Павлович

Дальневосточный федеральный университет
Владивосток
popov.dp@dvvu.ru

ПОПОВ Захар Иванович

Институт биохимической физики
им. Н.М. Эмануэля РАН
Москва
zipcool@bk.ru

ПЫШНЫЙ Дмитрий Владимирович

Новосибирский национальный
исследовательский государственный
университет
Новосибирск
rector@nsu.ru

РАЗУМ Кристина Владимировна

ООО «ДИАЭМ»
Новосибирск
KRazum@dia-m.ru

САДОВНИКОВ Алексей Александрович

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва
sadovnikov@ips.ac.ru

САМАДОВ Азамат Рахимжон

Санкт-Петербургский государственный
университет
Санкт-Петербург
azamatsamadov1245@gmail.com

СЕДЛОВА Дарья Вадимовна

Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН
Москва
sedlova.dv@phystech.edu

СЕЛИВАНОВ Дмитрий Федорович

ООО Научно-технологический центр «ЭМТИОН»
Москва

СЕЛИЩЕВ Дмитрий Сергеевич

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
selishev@catalysis.ru

СИЗОВА Алёна Андреевна

Российский государственный педагогический
университет им. А.И. Герцена
Санкт-Петербург
miss.truvor2014@yandex.ru

СИЛЮКОВ Олег Игоревич

Институт химии СПбГУ
Санкт-Петербург
olegsilyukov@yandex.ru

СЕНИЦЫН Дмитрий Сергеевич

Челябинский государственный университет
Челябинск
sinitsyn_mitya@list.ru

СМИРНОВА Татьяна Михайловна

Институт химии СПбГУ
Санкт-Петербург
Tsmirnova20069@gmail.com

СНЫТНИКОВ Валерий Николаевич

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
snyt@catalysis.ru

СОЛОВЬЕВА Мария Игоревна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
smi@catalysis.ru

СТЕПАНОВА Кристина Вячеславовна

Петрозаводский государственный университет
Петрозаводск
lady.cristin4ik@yandex.ru

СУВОРОВА Марина Сергеевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
suvorova@catalysis.ru

СУДЬИН Владислав Витальевич

Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН
Москва
sudin.v@airlife.ru

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич

Тверской государственный технический
университет
Тверь
sulmanmikhail@yandex.ru

СУХАНОВА Екатерина Владимировна

Институт биохимической физики
им. Н.М. Эмануэля РАН
Москва
yekaterina.sukhanova@phystech.edu

ТАРАН Оксана Павловна

Институт химии и химической технологии
СО РАН
Красноярск
oxanar@catalysis.ru

ТАТАРИНОВА Татьяна Владимировна

Томский научный центр
Томск
tanya123456780tatarinova@yandex.ru

ТЕРЕХОВ Алексей Евгеньевич

МАОУ "Лицей № 22 "Надежда Сибири"
Новосибирск
agenus80@mail.ru

ТУРНАЕВА Ульяна Владимировна

Национальный исследовательский Томский
государственный университет
Томск
ylaynatur@gmail.com

ФАЗЛИЕВ Тимур Рафаэльевич

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
ftr@catalysis.ru

ФЕДИН Матвей Владимирович

Международный томографический центр
СО РАН
Новосибирск
mfedin@tomo.nsc.ru

ФЕДОСЕНКО Михаил Евгеньевич

Сибирский федеральный университет
Красноярск
misha060803@mail.ru

ХАРИНА София Николаевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
sofiyakharina@gmail.com

ЧЕРНОВСКИЙ Никита Дмитриевич

Новосибирский институт органической химии
СО РАН
Новосибирск
n.chernovskii@g.nsu.ru

ЧЕРНЯЕВ Александр Сергеевич

Санкт-Петербургский государственный
университет
Санкт-Петербург
st135278@student.spbu.ru

ШЕСТОПАЛОВ Михаил Александрович

Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
Новосибирск
shtopy@niic.nsc.ru

ЭМАН Ксения Владимировна

ООО «ДИАЭМ»
Новосибирск
keman@dia-m.ru

ЮРКОВСКАЯ Александра Вадимовна

Международный томографический центр
СО РАН
Новосибирск
yurk@tomo.nsc.ru

ЯХВАРОВ Дмитрий Григорьевич

Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН
Казань
yakhvar@iopc.ru

Содержание

Пленарные лекции	7
ПЛ-1 Яхваров Д.Г. Новые фото- и фотоэлектрокатализаторы на основе элементного фосфора	9
ПЛ-2 Федин М.В. Применение методов ЭПР спектроскопии в исследовании фотокаталитических процессов	10
ПЛ-3 <u>Квашнин А.Г., Радина А.Д., Байдышев В.С., Чепкасов И.В.</u> Рациональный дизайн каталитических наноматериалов методами цифрового моделирования и искусственного интеллекта	12
ПЛ-4 Селищев Д.С. Нанокompозитные оксидные материалы и гетероструктуры для фотокаталитических приложений	13
ПЛ-5 <u>Зверева И.А., Курносенко С.А., Силюков О.И., Оруджев Ф.Ф.</u> Новые тенденции в увеличении фотокаталитической активности перовскитоподобных слоистых оксидов	14
ПЛ-6 Петунин А.А., Бардин В.А., Вегнер М.В., Воротникова Н.А., <u>Шестопалов М.А.</u> Октаэдрические кластерные комплексы переходных металлов как компоненты фотокатализаторов	16
ПЛ-7 Оруджев Ф.Ф. Сонофотокаталитические свойства М-типа гексаферрита $BaFe_{12}O_{19}$, синтезированного методом растворного горения	17
ПЛ-8 <u>Емелин А.В., Рудакова А.В., Бакиев Т.В.</u> Гетероструктурные фотоактивные материалы для фотохимического преобразования солнечной энергии	19
ПЛ-9 Водянкина О.В. Селективный фото-/фотоэлектрокатализ: фокус на переработку биовозобновляемого сырья ..	21
ПЛ-10 Белкова Н.В. Реакции с участием гидридов переходных металлов: от традиционного катализа к фотоактивации	22

Устные доклады	23
Секция 1: Фундаментальные основы и новые материалы	25
УД-1-01	
Мацкан П.А., Евдокимова Е.В., Мамонтов Г.В.	
Иерархические фотокаталитические материалы на основе металл-органического координационного полимера MIL-100(Fe) и диатомита для разложения фенола в воде.....	25
УД-1-02	
Грибов Е.Н., Кузнецов А.Н., Кошевой Е.И., Михненко М.Д., Чесалов Ю.А., Четырин И.А.	
Повышение фотоэлектродокаталитической активности окисления малых молекул под видимым светом для систем на основе SnO₂ путем использования различных синтетических подходов	27
УД-1-03	
Косырев Д.А., Агапов И.В., Маркарян А.А., Скрипкин Е.В., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Подурец А.А., Осмоловская О.М.	
Многофункциональные эмульсии Пикеринга на основе допированных наночастиц SnO₂ для одновременной фотокаталитической и адсорбционной очистки воды.....	29
УД-1-04	
Силюков О.И., Курносенко С.А., Минич Я.А., Зверева И.А.	
Нанокompозитные фотокатализаторы на основе слоистых перовскитоподобных оксидов и слоистых двойных гидроксидов	30
УД-1-05	
Соловьева М.И., Степанов Г.А., Морозова В.В., Козлов Д.В., Селищев Д.С.	
Фотоактивные самоочищающиеся материалы с покрытием на основе нанокристаллического диоксида титана	32
УД-1-06	
Садовников А.А., Родригез Пинеда Р.А., Наранов Е.Р.	
Получение и фотокаталитические свойства рутенийсодержащего диоксида титана	34
УД-1-07	
Морозова М.Е., Польских Д.А., Люлюкин М.Н., Селищев Д.С.	
Разработка фотокатализаторов на основе TiO₂-N для окисления бензола в газовой фазе под действием синего излучения	36
УД-1-08	
Черняев А.С., Курносенко С.А., Журавлев И.А., Зверева И.А.	
Исследование пьезофотокаталитических свойств сложного перовскитоподобного оксида CsBiNb₂O₇.....	38
УД-1-09	
Горбунова А., Коголев Д.А., Гусельникова О.А., Постников П.С.	
Дизайн плазмон-активных микрофлюидных систем с использованием лазерной обработки... 40	
УД-1-10	
Смирнова Т.М., Устинова А.И., Силюков О.И., Зверева И.А.	
Получение нанокompозитных фотокатализаторов на основе слоистых перовскитоподобных танталатов CsA₂Ta₃O₁₀ (A = Ca, Sr)	42

УД-I-11	
<u>Воткина Д.Е., Гусельникова О.А., Sylvain Marque, Постников П.С.</u>	
Эффект плазмонного резонанса как новый эффективный инструмент инициации реакций.....	44
УД-I-12	
<u>Харина С.Н., Куренкова А.Ю.</u>	
Модификация поверхности g-C₃N₄ для активации в реакциях фотокаталитического получения H₂ из водных растворов органических субстратов	46
Секция 2: Фотокатализ для альтернативной энергетики	48
УД-II-01	
<u>Попов З.И., Суханова Е.В.</u>	
Получение водорода при помощи фотокаталитического расщепления воды	48
УД-II-02	
<u>Фазлиев Т.Р., Шуренков А.А., Селищев Д.С.</u>	
Исследование влияния параметров гидротермального синтеза на фотокаталитическую активность ванадата висмута в процессе получения H₂O	50
УД-II-03	
<u>Журенок А.В., Ткаченко П.А., Ермошкина А.Э., Мищенко Д.Д., Козлова Е.А.</u>	
Фотокаталитическое выделение H₂ и восстановление CO₂ в присутствии графитоподобного нитрида углерода, модифицированного Ni	52
УД-II-04	
<u>Кызласова Д.А., Журенок А.В., Козлова Е.А., Яхваров Д.Г.</u>	
Исследование 2D фотокатализаторов на основе графитоподобного нитрида углерода и малослойного чёрного фосфора в выделении водорода и восстановлении CO₂	54
УД-II-05	
<u>Таран О.П., Чикунев А.С., Яшник С.А., Пармон В.Н.</u>	
Одноэлектронное окисление воды: ключевая проблема создания катализаторов для искусственного фотосинтеза.	55
УД-II-06	
<u>Алексеев Р.Ф., Васильченко Д.Б., Козлова Е.А.</u>	
Исследование разных типов MXene для модификации фотокаталитических свойств TiO₂ в процессе восстановления CO₂ под действием видимого света	57
УД-II-07	
<u>Польских Д.А., Морозова М.Е., Люлюкин М.Н., Герасимов Е.Ю., Просвирин И.П., Бухтияров А.В., Чжан Г., Селищев Д.С.</u>	
Термоактивируемое фотокаталитическое восстановление CO₂ на катализаторах Bi₂O₃S/TiO₂-N под действием излучения широкого спектра	59
УД-II-08	
<u>Гафуров З.Н., Белкова Н.В., Яхваров Д.Г.</u>	
Фотоиндуцированное электровосстановление CO₂ до CH₄, катализируемое РОСОР-пинцерными комплексами никеля с нафталиновыми лигандами.....	61

УД-II-09	
<u>Вергилесов Р.,</u> Водянкина О.В.	
Квантово-химическое моделирование структуры Ti-MIL-125	62
Секция 3: Механизмы и моделирование реакций, дизайн реакторов, практическое применение	64
УД-III-01	
Морозова О.Б., Кирютин А.С., Жуков И.В., Фишман Н.Н., Гениман М.П., Маркелов Д.А., Лукзен Н.Н., <u>Юрковская А.В.</u>	
Ядерная спиновая поляризация как высокочувствительный метод исследования короткоживущих интермедиатов в фотокаталитических реакциях	64
УД-III-02	
<u>Судьин В.В.,</u> Григорьев В.В., Першин Н.А.	
Фотокаталитическая генерация активных форм кислорода в газовой фазе и их воздействие на аэрозольные микроорганизмы.....	66
УД-III-03	
<u>Носкова А.С.,</u> Саломатина Е.В., Смирнова Л.А.	
Фотокаталитическое разложение органических соединений и бактерий в воде под действием полимер-стабилизированного наноструктурированного полититанооксида, модифицированного наночастицами серебра	68
УД-III-04	
<u>Лыжина К.Ю.,</u> Фазлиев Т.Р., Селищев Д.С., Козлов Д.В., Люлюкин М.Н.	
Моделирование кинетики фотокаталитического окисления молекулярных примесей в воде ..	70
УД-III-05	
<u>Пескова Е.Е.,</u> Снытников В.Н.	
Лазерная каталитическая конверсия метана в этилен и водород	72
Стендовые доклады.....	75
СД-01	
<u>Алексеев М.С.,</u> Кузнецов Н.Ю.	
Карбоксилирование хиральных гомоаллиламинов фотохимически генерированным CO₂ анион-радикалом	77
СД-02	
<u>Жуков И.В.,</u> Фишман Н.Н., Лукзен Н.Н., Цзяньчжан Чжао, Ламберт К., Юрковская А.В.	
Долгоживущие фотоиндуцированные состояния с разделением заряда в системах донор-линкер-акцептор: определение параметров спин-гамильтониана методом химической поляризации ядер (ХПЯ)	78
СД-03	
<u>Журавлев И.А.,</u> Курносенко С.А., Силюков О.И., Зверева И.А.	
Протонированные гидратированные формы слоистого ниобата RbNdNb₂O₇: получение, реакционная способность и фотокаталитическая активность	80

СД-04

Кожуркин К.Д., Андрейков Е.И., Русинов Г.Л.

Фотокаталитические и адсорбционные свойства композитных материалов на основе нитрида углерода с увеличенной поверхностью..... 82

СД-05

Сковпин И.В., Кононенко Е.С., Коптюг И.В.

Гиперполяризация комплексов $Ir(H)_2(PPh_3)_3Cl$ и $Ir(H)_2(Py)(PPh_3)_2Cl$ при фотоактивации обратимого лигандного обмена с $p-H_2$ 83

СД-06

Корепанов В.Е., Светличный В.А.

Проблемы глубокого селективного фотокаталитического окисления 5-гидроксиметилфурфурала на оксогалогенидах висмута 85

СД-07

Курцевич Е.А.

Квантово-химическая оценка энергий активации в каталитическом цикле фоторедокс-индуцируемого арилирования изонитрилов..... 87

СД-08

Лебедев Д.С., Андресюк А.А., Харламова А.Д., Абель А.С., Иванова О.А., Белецкая И.П.

Фотопрототируемая 1,2-радикальная миграция арильной группы в мезоионных соединениях – пиридазин-1-ий-3-олатах 88

СД-09

Лобанова В.В., Мамонтов Г.В., Журенок А.В., Козлова Е.А.

Композиционные материалы на основе $g-C_3N_4$ и металлорганических координационных полимеров для фотокаталитического восстановления CO_2 90

СД-10

Львова Е.С., Светличная М.В., Фахрутдинова Е.Д., Горбина О.А., Водянкина О.В.

Фотовосстановление NO_2^- из водного раствора в присутствии темного диоксида титана 92

СД-11

Магомедова А.Г., Оруджев Ф.Ф.

Пьезо- и фотокаталитические свойства композитных мембран PVDF/ $BaFe_{12}O_{19}$ 94

СД-12

Макарова В.М.

Железocerамические композиционные материалы на основе Si_3N_4 для фотокаталитической деградации органических загрязнителей..... 95

СД-13

Никлаичев С.Н., Горбина О.А., Водянкина О.В.

Фотокаталитическое получение водорода с использованием NH_2 -модифицированных $Ti-MIL-125$ и $Zr/Ti-UiO-66$ 97

СД-14

Першин С.А., Першин А.А., Фазлиев Т.Р., Люлюкин М.Н., Устюгов А.В., Флид В.Р., Селищев Д.С., Козлов Д.В.

Исследование влияния H_2O_2 , O_3 и ионов Fe на фотохимическое окисление этиленгликоля в воде 99

СД-15 <u>Седлова Д.В.</u> , Куликова В.А., Гуцул Е.И., Белкова Н.В., Шубина Е.С. (Фото)активация связи М-Н в пинцетных комплексах 10 группы	101
СД-16 <u>Сизова А.А.</u> , Исаева Е.И. Синтез нанокompозитов Fe₃O₄/TiO₂ и Fe₃O₄/TiO₂/Ag и их каталитическая активность в реакции фотодegradации метилового оранжевого и родамина Б	102
СД-17 <u>Синицын Д.С.</u> , Коваленко Л.Ю. Фотокаталитическая активность оксидов Zn_{1-x}Co_xO в видимой области спектра	104
СД-18 <u>Сильман М.Г.</u> , Козлова Е.А., Потапенко К.О., Никошвили Л.Ж., Манаенков О.В., Матвеева В.Г. Трансформация D-глюкозы в присутствии фотокатализатора g-C₃N₄/SiO₂	106
СД-19 <u>Суханова Е.В.</u> , Попов З.И. Предиктивный дизайн фотокатализаторов для расщепления воды на основе вычислительного скрининга	108
СД-20 <u>Крюкова О.Г.</u> , <u>Татарина Т.В.</u> Фотокаталитическая degradation метиленового синего в фото-Фентон системе с использованием железокерамического композита на основе нитрида кремния	110
СД-21 <u>Турнаева У.В.</u> , Бугрова Т.А. Фотодegradация родамина Б с использованием Ga₂O₃ в качестве фотокатализатора	112
СД-22 <u>Федосенко М.Е.</u> , Сайкова С.В., Немкова Д.И. Фотокатализ на основе NiFe₂O₄: оптимизация состава реакционной среды для максимальной эффективности	114
СД-23 <u>Черновский Н.Д.</u> , Дян О.Т., Заикин П.А. Изучение механизма субстрат-инициируемого бензильного и альдегидного C-H фторирования	116
Заочные доклады	119
ЗД-01 <u>Балацкий Д.В.</u> , Будникова Ю.Б., Арефьева О.Д., Пономарева М.С. Пленочные композиты Ti/TiO₂-SiO₂-MO_x/MFe₂O₄ (M=Cu, Co, Zn) для фотокаталитической degradation метилового оранжевого	121
ЗД-02 <u>Владимирова А.А.</u> , Николаева Е.В., Газенаур Е.Г. Аддитивное производство фотокаталитических систем на основе наночастиц диоксида титана	123

ЗД-03	
<u>Вольева В.Б.</u> , Рыжакова А.В., Овсянникова М.Н., Жорин В.А., Коверзанова Е.В., Левина И.И.	
Фотокатализ без света – эффект высокоспинового алюминия. Генерирование, микробиологические особенности, химический след.....	125
ЗД-04	
Арефьева О.Д., <u>Емельяненко Т.А.</u> , Либанов В.В.	
Фентон-подобные катализаторы на основе аморфного диоксида кремния для разрушения тетрациклина	126
ЗД-05	
Арефьева О.Д., <u>Кубик И.А.</u>	
Синтез и характеристика композитов ZnO-SiO₂, модифицированных восстановленным оксидом графена	128
ЗД-06	
<u>Логинов А.В.</u> , Курносенко С.А., Силуков О.И., Зверева И.А.	
Синтез и исследование аммонийных производных слоистых перовскитоподобных оксидов KCa₂Nb₃O₁₀ и K₂La₂Ti₃O₁₀	130
ЗД-07	
<u>Поволяев П.С.</u> , Дураков С.А., Флид В.Р.	
Особенности фотокаталитического кросс-сочетания норборненов с йодбензолом	132
ЗД-08	
<u>Попов Д.П.</u> , Пономарева М.С.	
Висмутсодержащие оксидные ПЭО покрытия на титане, модифицированные rGO: характеристики и фотоэлектрохимические свойства	134
ЗД-09	
<u>Самадов А.Р.</u> , Курносенко С.А., Оруджев Ф.Ф., Магомедова А.Г., Зверева И.А., Шеляпина М.Г., Петрановский В.П.	
Синтез и исследование физико-химических и фотокаталитических свойств железосодержащих мезопористых цеолитов	136
ЗД-10	
<u>Степанова К.В.</u> , Яковлева Н.М., Чупахина Е.А., Кокатев А.Н.	
Фотокаталитические свойства нанокompозитных покрытий Ti/TiO₂/MnO₂ на пористых порошковых материалах из губчатого титана	137
Список участников	139
Содержание	144
Рекламные страницы	151

Рекламные страницы



www.catalysis.ru

ЦКП «Национальный центр исследования катализаторов»

Института катализа СО РАН

ПРИГЛАШАЕМ К СОТРУДНИЧЕСТВУ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАТЕЛЕЙ И ПРОМЫШЛЕННЫЕ ПРЕДПРИЯТИЯ!

Центр коллективного пользования обеспечивает полный цикл исследований функциональных материалов: от атомно-молекулярного уровня до пилотных испытаний.

- ✓ Мы обладаем уникальной приборной базой международного уровня.
- ✓ В ЦКП работает команда из ведущих специалистов с международным опытом.
- ✓ Мы открыты для выполнения контрактных работ, проведения совместных исследований, разработки методик и подготовки кадров.

ЦКП «НЦИК»

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ СУВЕРЕНИТЕТ ЧЕРЕЗ ПЕРЕДОВУЮ ХАРАКТЕРИЗАЦИЮ!

НАШИ ВОЗМОЖНОСТИ



ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НА АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОМ УРОВНЕ
(ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ДО СУБАТОМНОГО РАЗРЕШЕНИЯ)



ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ
(РФЭС, ИК-ФУРЬЕ И КР-СПЕКТРОСКОПИЯ С МОЛЕКУЛАМИ-ЗОНДАМИ)



ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
(ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ)



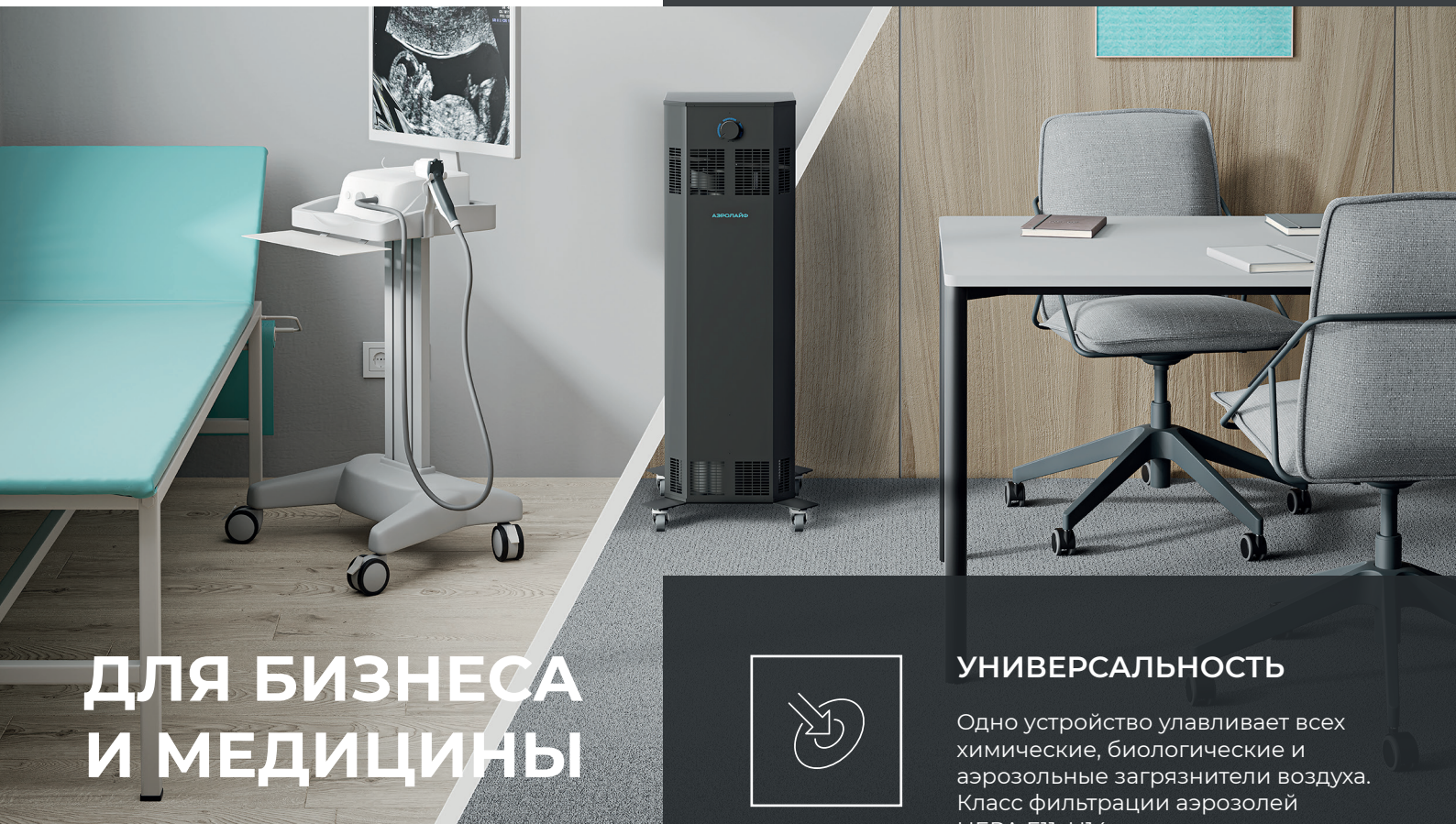
СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ
(РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКЦИЯ, В ТОМ ЧИСЛЕ IN-SITU)



ТЕСТИРОВАНИЕ
(ИСПЫТАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ В УСЛОВИЯХ, ПРИБЛИЖЕННЫХ К ПРОМЫШЛЕННОМУ)



E-mail: dubin@catalysis.ru



ДЛЯ БИЗНЕСА И МЕДИЦИНЫ

С 1997 года компания «Аэролайф» разрабатывает и производит уникальные системы очистки и обеззараживания воздуха. Сегодня наше оборудование успешно применяется в медицинских и научно-исследовательских центрах России, а также на промышленных объектах, в жилых и административных зданиях.

Фотокаталитический фильтр — сердце приборов Аэролайф. При фотокатализе все химические газофазные загрязнители и любые типы микроорганизмов, под действием мягкого УФ-А-излучения, полностью окисляются. Все реакции происходят на поверхности катализатора (TiO_2). Конечные продукты очистки на фотокаталитическом блоке — углекислый газ, вода и атмосферный азот.

Сегодня технология «Аэролайф» одобрена к применению Роспотребнадзором.



УНИВЕРСАЛЬНОСТЬ

Одно устройство улавливает всех химические, биологические и аэрозольные загрязнители воздуха. Класс фильтрации аэрозолей HEPA E11-H14.



ИНАКТИВАЦИЯ

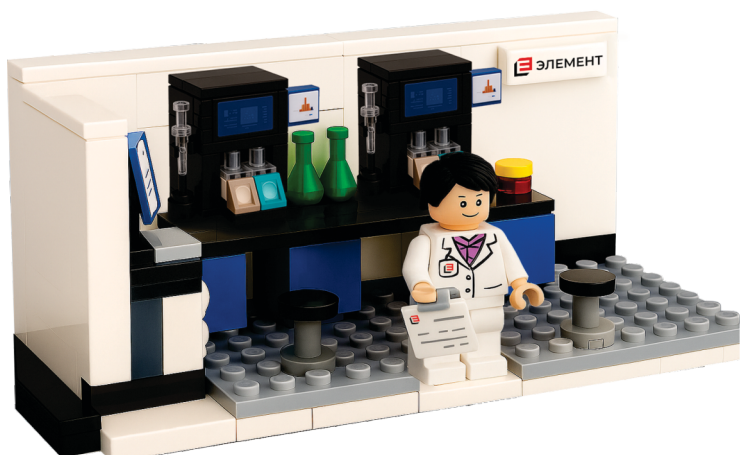
Окисление всех типов микроорганизмов, в том числе биологических загрязнителей, устойчивых к УФ-С-излучению и озону. Эффективность — 99,96 %.



ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ

При высоком уровне производительности систем Аэролайф сохраняется низкая сопротивляемость фильтров воздушному потоку, а высокая пылеемкость фильтрующих элементов существенно снижает эксплуатационные расходы.





Подбор оборудования под задачи пользователя



Прямые поставки оборудования от производителей



Запуск оборудования в эксплуатацию, обучение пользователей



Гарантийное и постгарантийное обслуживание, ремонт

ООО «ЭЛЕМЕНТ» более 20 лет является надежным поставщиком оборудования для научных и производственных лабораторий

Компания предлагает лучшие решения с возможностью взять оборудование на бесплатное тестирование в вашей организации, получить профессиональный запуск, обучение и последующее обслуживание для любых приобретенных изделий. Личные визиты на производство, прямой диалог с изготовителями позволяют компании адаптировать новые для рынка товары под нужды и привычки российского пользователя, включая русификацию и изменение ПО, получение лицензий и сертификатов.

«ЭЛЕМЕНТ» поставляет лабораторное и аналитическое оборудование SHIMADZU и других производителей, запасные части и расходные материалы

КОМПАНИЯ ПРЕДСТАВЛЯЕТ:

- Системы для микроволнового синтеза с модулями фотокатализа XiangHu, в том числе микроволновый одномодовый реактор для синтеза XH-EP20 (Unicorn) с модулем фотокатализа и другими опциями
- Проточные микрореакторные системы Ou Shisheng, в т.ч. фотохимические реакторы линейки FlowLab Tech
- Оборудование для разделения и очистки продуктов синтеза (флэш-хроматографы SANTA, препаративные хроматографы GELAI и др.)
- Высокопольные ЯМР-спектрометры ZHONGTAI на 400 и 600 МГц
- Бескриогенные ЯМР-спектрометры Zhenyi на 60 и 90 МГц
- ЭПР-спектрометры ZHONGTAI X-, Q-, W-диапазона
- И многое другое



ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ МИКРОВОЛНОВОЙ ХИМИИ

ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОВОЛНОВЫХ СИСТЕМ

- Органический синтез
- Фармацевтика
- Энергетика
- Наноматериалы и композиты
- Пищевые технологии и разработки
- Каталитические реакции
- Металлургия
- Подготовка проб к анализу

СИНТЕЗИРОВАННЫЕ ПРОДУКТЫ ОТЛИЧАЮТСЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТОЙ, ОДНОРОДНОСТЬЮ, ОТСУТСТВИЕМ АГЛОМЕРАТОВ И ПРАВИЛЬНОЙ ФОРМОЙ КРИСТАЛЛОВ.

UNICORN

Микроволновый одномодовый синтезатор ХН-EP20

Система для синтеза органических и неорганических соединений с использованием микроволнового излучения. Поддерживает широкий диапазон условий – от атмосферного давления до одновременного достижения параметров:

- давление: 5 МПа
- температура: 310 °С

Объём камеры резонатора – 500мл

Максимальный объём реакционного сосуда: 100мл

Доступные опции

- Модуль фотокатализа с источниками излучения:

Ксеноновые лампы:

- Входит в стандартную комплектацию с одним отражателем (на выбор)
- Мощность 300 Вт
- Общая оптическая мощность не менее 50 Вт
- Оснащена специальным оптическим волокном и кварцевыми конвергентными линзами для микроволновой среды
- Плотность оптической мощности: 100 МВт/см²-260 МВт/см²

Светодиодные лампы:

- Длины волн, нм: 365, 385, 395, 405, 420, 450, 470, 490, 520, 560, 590, 620, 660, 740, 850, 940

- Мешалка с верхним приводом (помимо встроенной магнитной мешалки)

- Модуль подачи/откачки газа

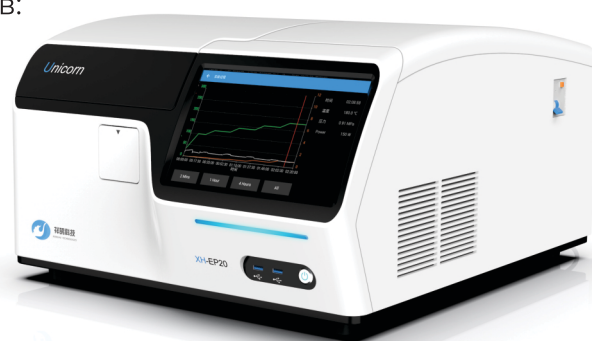
- In situ Раман-модуль

- Система синхронного нагрева/охлаждения

- Система быстрого охлаждения

- Система синтеза в потоке при высоком давлении

- Автосамплер



работа при
повышенном
давлении

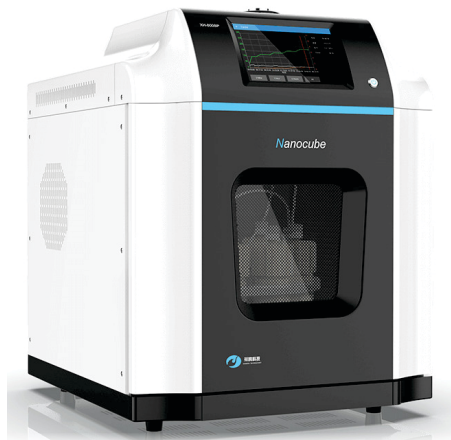


работа при
атмосферном
давлении



NANOCUBE

Микроволновой гидротермальный синтезатор ХН-800SP



Мощная автоматизированная платформа для параллельного синтеза при контролируемых параметрах: температуре, давлении, времени и мощности. Идеальное решение для ускоренного исследования и оптимизации химических процессов в водных и неводных средах. Возможность масштабирования процесса от лабораторных до пилотных объемов. Работа при атмосферном, повышенном давлении, а также в атмосфере инертного газа.

- Рабочее давление: до 5 МПа (50 бар)
- Температурный диапазон: до 250 °С
- Объем сосудов – до 1000 мл
- Максимальное размещение – до 10 позиций
- Измерение температуры – платиновый датчик
- RT1000 (опция – ИК-датчик)

MAGICUBE

Ультразвуковая микроволновая система высокого давления ХН-300PE

Автоматизированная платформа для синтеза, экстракции и переработки материалов с комбинированным воздействием **микроволн и ультразвука**. Поддерживает работу в широком диапазоне условий: атмосферном и повышенном давлении. Дополнительные модули: фотокатализ, система газовой инжекции.

- Мощность 1000 Вт, опционально 2000 Вт
- Сосуды высокого давления:
 - максимальное размещение – до 10 позиций
 - объем сосудов – 100/250/500 мл.
 - давление: до 6 МПа (60 бар)
 - температура: до 250 °С
- Встроенная магнитная мешалка, опционально механическая мешалка
- Измерение температуры – платиновый датчик RT1000 (опция – ИК-датчик диапазон 0-1000 °С)

Встроенный ультразвуковой модуль:

- Частота ультразвука: 25 ± 1 кГц;
- Мощность ультразвука 1500 Вт с плавной регулировкой;
- Автоматическое отслеживание частоты ультразвука, максимальная рабочая температура более 240 °С;
- УЗ-зонды из титанового сплава.



Автоматическая четырехканальная система анализа тяжелой нефти SARalyzer Elite, Orienda

ДИА-М
сервисная лаборатория

Прощай примитивная эпоха колоночной хроматографии.



Революционная автоматизация ручного анализа – одновременный анализ четырех проб (SARA – Saturates, Aromatics, Resins, Asphaltenes – насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, смолы, асфальтены).

Никаких ручных операций, кроме растворения пробы и взвешивания готовых фракций. Полностью автоматическое разделение занимает 120 минут с одновременным анализом четырех образцов.

- **Компактный размер, полный функционал:** четырехканальный насос, устройство ввода проб, термостат колонок, клапанная система и коллектор фракций – всё в корпусе шириной 75 см.
- **Встроенная система вентиляции** удаляет пары растворителей; нейтрализации паров (опция).
- Модули с выдвигаемыми «ящиками» позволяют заменять компоненты без специальных инструментов или специалистов.
- **Расширенный анализ.** Модель **Elite** поддерживает градиентное элюирование для точного разделения компонентов, что расширяет возможности исследований анализа. Вы можете пользоваться стандартными методами и разрабатывать свои!

Мониторинг проб в реальном времени за 6 часов!

- **Работа в один клик без обучения.** Простой интерфейс с предустановленными параметрами; переключение между русским и английским языками.
- **Полная информация в реальном времени:** температура, скорость потока, давление, текущий элюируемый компонент и оставшееся время анализа.
- Встроенные методы калибровки доступны в один клик.
- 12.2” мультитач-экран с ОС Windows 10 для удобного управления.



Анализ четырех компонентов тяжелых нефтей и остатков соответствует стандарту NB/SH/T 0509-2010 «Определение четырех компонентов нефтяного битума». Также применимо к разделу анализа четырех компонентов в JTG E20-2011 «Методы испытаний асфальта и асфальтобетонных смесей в дорожном строительстве».

Анализ четырех компонентов сырой нефти соответствует стандарту SY/T 5119-2016 «Анализ растворимых органических веществ и группового состава сырой нефти в горных породах».

Анализ содержания парафина в сырой нефти соответствует разделу колоночной хроматографии стандарта SY/T 7550-2012 «Определение содержания парафина, смол и асфальтенов в сырой нефти». Автоматически собранные парафиновые компоненты могут быть подвергнуты кетон-бензольной депарафинизации с использованием оборудования и методик, указанных в исходном стандарте



Автоматизация анализа



Автоматическое полное разделение проб, включая асфальтены – прибор может проводить анализ в двух режимах:

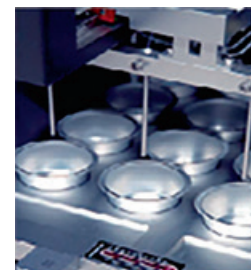
1. Анализ одной пробы – проводится два однодоменных анализа одной пробы.
2. Анализ двух проб – проводится четыре одновременных анализа двух проб. каждая проба анализируется дважды

Автоматическое введение образцов. Достаточно загрузить пробы в одноразовые шприцы, система автоматически выполнит ввод пробы и анализ, минимизируя ручные операции и устраняя человеческий фактор.

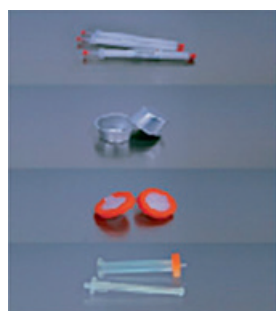
Автоматическая фильтрация. Ручное отделение асфальтенов не требуется. Встроенные фильтры и механизмы переключения клапанов автоматизируют фильтрацию и элюирование асфальтенов.

Автоматизация сбора фракций

Коллектор гарантирует точный сбор каждого элюированного компонента. Фиксированная последовательность и позиции сбора исключают человеческие ошибки. Коллектор оснащен термостатированной нагревательной пластиной для сушки растворителей во время сбора, сокращая время постобработки. Встроенная система вентиляции эффективно удаляет пары растворителей.



Удобство



Готовые коммерческие модифицированные **колонки** с оксидом алюминия в алюминиевой упаковке обеспечивают высокую воспроизводимость между партиями, полностью заменяя ручную набивку колонок.

Специальные уникальные **фильтры** позволяют автоматически отделять асфальтены и проводить их элюирование. Все расходные материалы имеют герметичные интерфейсы «включи и работай».

Легкие алюминиевые **одноразовые стаканы для сбора** минимизируют погрешность взвешивания и обеспечивают максимальное удобство.

Характеристики системы анализа четырёх компонентов тяжёлой нефти SARalyzer Elite

Количество каналов	Регулируемые 2 или 4 канала
Точность насоса	±2%
Точность разделения	±5%
Точность терморегуляции	±1.5°C
Нагрев и взвешивание	Автоматический нагрев и взвешивание
Вентиляция	Интегрирована в коллектор
Насосы растворителей	Два насоса с градиентом для четырёх растворителей
Градиентное элюирование	Поддерживается
Точность градиента	1%
Габариты, ШxВxГ, см	75 x 58 x 46
Вес, кг	57

Диаэм, Москва ■ ул. Магаданская, д. 7, к. 3 ■ тел./факс: 8 (800) 234-0508 ■ sales@dia-m.ru

С.-Петербург
spb@dia-m.ru

Новосибирск
nsk@dia-m.ru

Воронеж
vrn@dia-m.ru

Йошкар-Ола
nba@dia-m.ru

Красноярск
krsk@dia-m.ru

Казань
kazan@dia-m.ru

Ростов-на-Дону
rnd@dia-m.ru

Екатеринбург
ekb@dia-m.ru

Кемерово
kemerovo@dia-m.ru

Нижний Новгород
nnovgorod@dia-m.ru

мобильное приложение



www.dia-m.ru

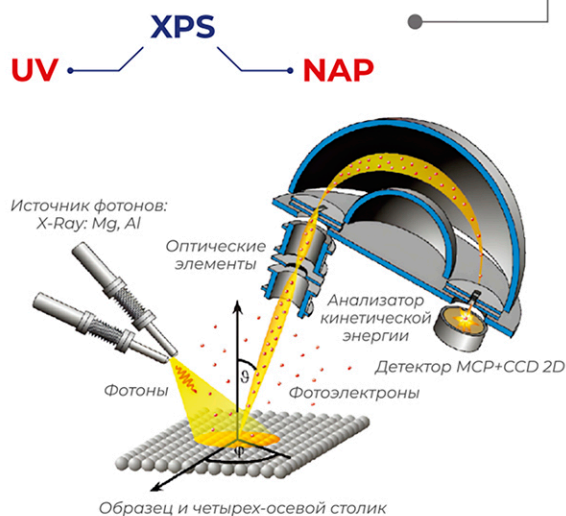
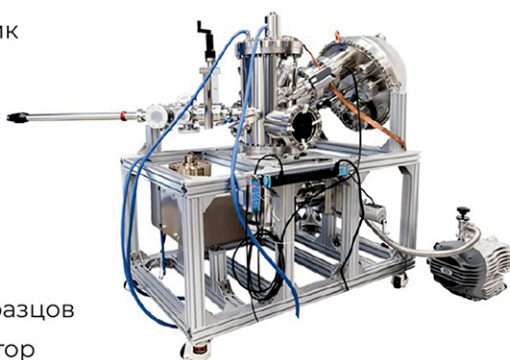
ДИАМ
современная лаборатория

- + 20 лет опыта успешной реализации проектов с ведущими научными организациями в РФ и СНГ
- + Российские инженеры и сервисный центр на территории РФ
- + ДЕМО лаборатория для ознакомления с особенностями оборудования
- + Собственные разработки и поставки инновационного оборудования
- + Персонализированные решения и полное сопровождение проектов — от подбора до внедрения

РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Гибкая система конфигурирования под задачи пользователя:

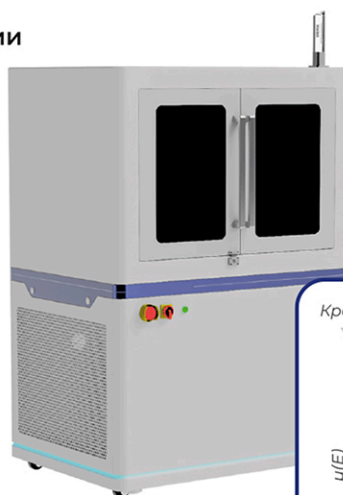
- + Рентгеновский источник
- + Монохроматор 500мм
- + Анализатор 150мм
- + Ионный источник
- + УФ источник
- + Электронный источник
- + Нейтрализация заряда
- + Камера подготовки образцов
- + Пяти осевой манипулятор
- + E-beam нагрев и LN2 охлаждение
- + Камера загрузки
- + Контроль толщины пленок



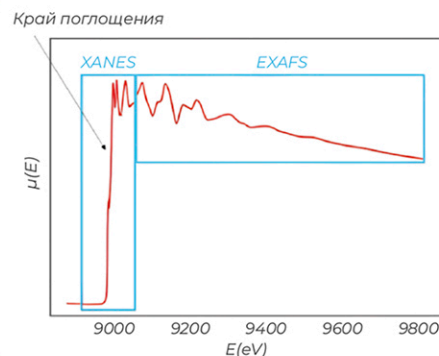
XAFS РЕНТГЕНОВСКИЙ СПЕКТРОМЕТР ПОГЛОЩЕНИЯ

XAFS-спектроскопия основывается на измерении коэффициента поглощения атома вещества вблизи края поглощения (XANES) и в области за краем поглощения (EXAFS).

- + Рентгеновский источник
- + Монохроматор 500мм
- + Электронная структура атомов вещества
- + Количество ближних атомов и их позиции
- + Длины связей
- + Валентные углы и многое другое



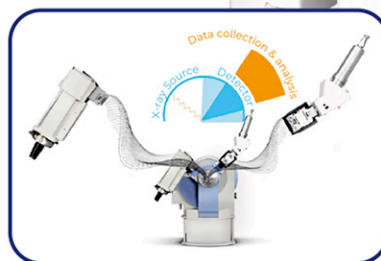
XANES спектр позволяет получать информацию о валентном состоянии и геометрии ближнего окружения атомов, в то время как EXAFS спектр предоставляет информацию о длинах связей, координационных числах, типах соседних атомах и др.



РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ

ДИФРАКТОМЕТРЫ ПОРОШКОВЫЕ — МОНОКРИСТАЛЛЬНЫЕ

- + **Высокая скорость и точность**
Матричные 1D, SDD, SC детекторы и сканирование с шагом 0.0001°
- + **Автоматизация без компромиссов**
Автосменщик на 12 образцов + вращение 360°
- + **Экстремальные условия — стабильные результаты**
Работайте в диапазоне от -196°C до 1600°C
- + **Умный анализ**
Встроенная база спектров и ПО для обработки — превращайте данные в открытия за минуты



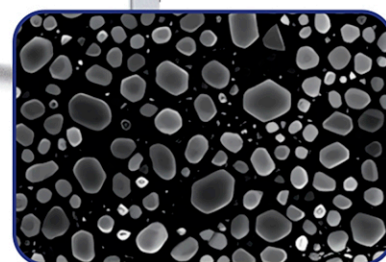
ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Выбирайте опции под Ваши задачи и получайте максимум возможностей при оптимальном бюджете.

- + SE (SE LV) топографии поверхности
- + BSE (BSE LV) анализ состава
- + EDS элементный микроанализ
- + EBSD кристаллографические исследования
- + WDS элементный анализ
- + CL оптические свойства
- + STEM просвечивающий режим
- + Электронная литография



SEM
TEM
FIB SEM

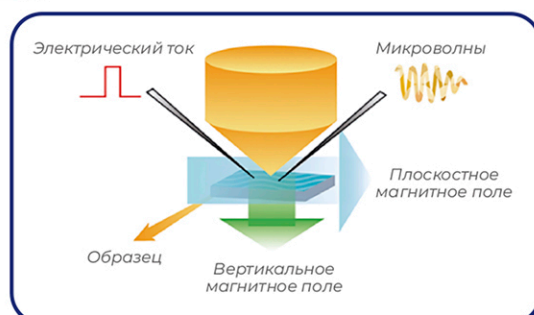
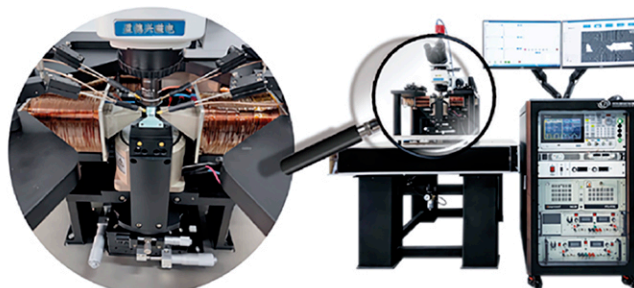


изображение сфер золота,
разрешение до 1,5нм

PPMS / VSM / MO KERR

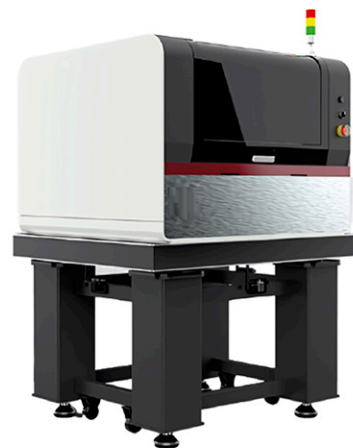
Измерение широкого спектра физических свойств материалов в контролируемых условиях (температура, магнитное поле, давление):

- + Электрических свойств (сопротивление, проводимость, эффект Холла)
- + Магнитных свойств (намагниченность, магнитная восприимчивость)
- + Тепловых свойств (теплоемкость, теплопроводность)
- + Механических свойств (например, магнитострикция)



ЛАЗЕРНАЯ И ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ ЛИТОГРАФИЯ

- + От настольных лабораторных систем до приборов промышленного применения
- + Проектирование 2D/3D структур произвольной сложности
- + Автоматическое и полуавтоматическое совмещение слоев
- + Высокая точность и разрешение, гибкость и быстрота прототипирования, бесконтактная обработка



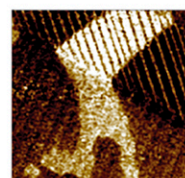
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И ПРОБОПОДГОТОВКА

- + Настольные и промышленные технологические установки
- + Магнетронное и газозольное осаждение металлов и диэлектриков
- + Электронно-лучевое напыление металлов (Au, Al, Pd, Ni, Cr, Pt, Mo и др.)
- + Плазмохимическое травление и очистка
- + Пробоподготовка (напыления покрытий, шлифовка, полировка, ионное утонение и др.)



АСМ И КОМБИНАЦИЯ АСМ/РАМАН

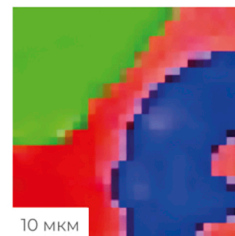
- + Сканирующая зондовая микроскопия (более 40 методов)
- + Конфокальная Рамановская и Рэлеевская микроскопия
- + Сканирующая ближнепольная оптическая микроскопия (СБОМ)
- + Зондово-усиленная рамановская/флуоресцентная спектроскопия (TERS, TEPL)
- + Контролируемые условия измерений (температура, жидкость, электрохимическая среда)



Кристалл BaTiO_3
Топография (сверху) и пьезоотклик (снизу)

КР (РАМАНОВСКАЯ) СПЕКТРОСКОПИЯ И МИКРОСКОПИЯ

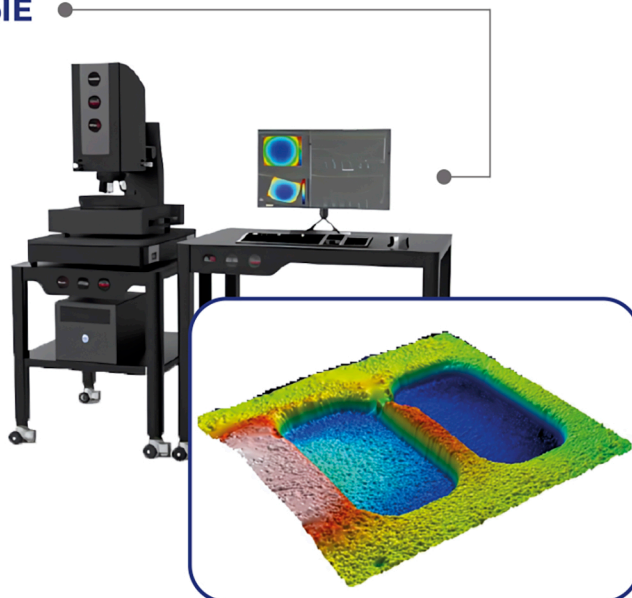
- + 3D химический, фазовый и структурный анализ веществ с высоким спектральным и пространственным разрешением
- + **Химическая специфичность:** Идентификация фаз, кристалличности, напряжений в материале, распределения компонентов
- + **Без маркирования:** Анализ биологических образцов (белки, липиды) без красителей
- + **Универсальность:** Работа с твердыми телами, жидкостями, гелями, даже сквозь прозрачные покрытия
- + Возможность послойного 3D изучения многослойных структур (полимеры, биологические ткани, тонкие пленки)



Парацетамол 
Аспирин 

ПРОФИЛОМЕТРЫ ОПТИЧЕСКИЕ И СТИЛУСНЫЕ

- + Быстрое бесконтактное сканирование 2D профиля образца и 3D топографии
- + Измерение шероховатости образца, толщины пленок, анализ дефектов (микротрещины, сколы, царапины) и др.
- + Проверка геометрии элементов, плоскостности, кривизны, формы
- + Уникальная точность данных, сверхвысокое разрешение до 0,1 нм
- + Работа с образцами любой твердости
- + Возможность анализа как плоских, так и сложных криволинейных поверхностей



3D изображение, Z разрешение до 0,1нм

СДЕЛАЙТЕ ВАШ НАУЧНЫЙ ПРОЕКТ ЭФФЕКТИВНЕЕ!

- Изучите каталог на www.mteon.ru
- Запросите презентацию с описанием необходимых для Ваших исследований решений
- Свяжитесь с экспертами для консультации или запишитесь на демо измерения: +7 (499) 390-90-81

**ЭМТИОН: ВАШ НАДЕЖНЫЙ ПАРТНЕР В СОЗДАНИИ БУДУЩЕГО.
ВДОХНОВЛЯЕМ НА ОТКРЫТИЯ, ОБЕСПЕЧИВАЕМ РЕЗУЛЬТАТ!**

Научное издание

**«Фотокатализ — от фундаментальных исследований до практического применения»
II Всероссийская школа-конференция
Сборник тезисов**

20 - 22 апреля 2026 г., Новосибирск, Россия

под редакцией акад. РАН В.И. Бухтиярова, акад. РАН В.Н. Пармона,
д.х.н., проф. РАН Д.В. Козлова, д.х.н., проф. РАН Е.А. Козловой,
к.х.н. М.Н. Люлюкина, к.х.н. Д.С. Селищева

Составители: С.С. Логунова, М.С. Суворова
Компьютерная обработка: Ю.В. Климова, Т.О. Барсуков
Обложка: Е.В. Бобаткова

Издатель:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5, ИК СО РАН
<http://catalysis.ru>
E-mail: bic@catalysis.ru Тел.: +7 383 330 67 71

Электронная версия:

Издательский отдел Института катализа СО РАН
E-mail: pub@catalysis.ru Тел.: +7 383 326 97 15

Объём: 28 МБ. Подписано к размещению: 17.04.2026.

Адрес размещения:

<https://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2026/фотокатализ.pdf>

Системные требования: i486; Adobe® Reader® (чтение формата PDF)

ISBN 978-5-906376-67-1

