

О. Г. Дрючко, О. В. Шефер, В. М. Галай, Б. Р. Боряк, Р. В. Захарченко, Д. П. Плешкань

Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», Полтава, Україна

## МОДИФІКУВАННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ФОТОКАТАЛІТИЧНО-АКТИВНИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ВУЗЛІВ АДАПТИВНИХ СИСТЕМ ОЧИЩЕННЯ ПОВІТРЯ З ВИКОРИСТАННЯМ КООРДИНАЦІЙНИХ НІТРАТІВ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ТА ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ

**Анотація.** Узагальнено важливі для практичного використання відомості про лужні координаційні нітрати рідкісноземельних елементів церієвої підгрупи – прекурсори перспективних сучасних багатофункціональних матеріалів – щодо умов їх утворення й існування, природи хімічного зв'язку, складу, будови, форми координаційних поліедрів Ln, типу координації ліганд, існування ізотипних рядів по стехіометрії складу, структурі, виявляємим характерних властивостей. Одержані дані (як первинна інформація) є основою для виявлення, ідентифікації, контролю фазового стану об'єктів перероблення у підготовчих стадіях, вибору критеріїв сумісності складових при формуванні одношарових і шаруватих наноструктурованих оксидних композитних систем лантанодів і перехідних елементів широкого призначення, з каталітичною і фотокаталітичною активністю, покриття здатного самоочищатися з гідрофільними властивостями; розроблення різних комбінованих способів їх активації та встановлення технологічно-функціональних залежностей; керованого модифікування властивостей одержуваних цільових продуктів. Для підвищення фотокаталітичної активності зразків покриттів на основі вискодисперсного TiO<sub>2</sub> анатазанної модифікації запропонована методологія хімічного модифікування центрів окиснення у їхньому поверхневому шарі з термообробленням у контакті з продуктами термолізу розплавів лужних координаційних нітратів лантанодів. Виявлена ефективна тестова фотокаталітична деструкція парів органічних субстратів на прикладі етанолу. Доведена дієва активація роботи функціональних вузлів у складі самоналаштувальних комплексів очищення повітря з використанням нових фотокаталітично-активних трьох шарових перовскітоподібних оксидних матеріалів M<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (M – Li, Na, K; Ln – La, Nd). Варіативність таких способів створення і модифікування характеристик поліфункціональних покриттів визначається кількістю й індивідуальними властивостями представників природних рядів лантанодів, лужних металів періодичної системи, особливостями їх кооперативної поведінки у підготовчих технологічних стадіях, умовами і методами активації процесів формування, природою підкладки та іншими чинниками.

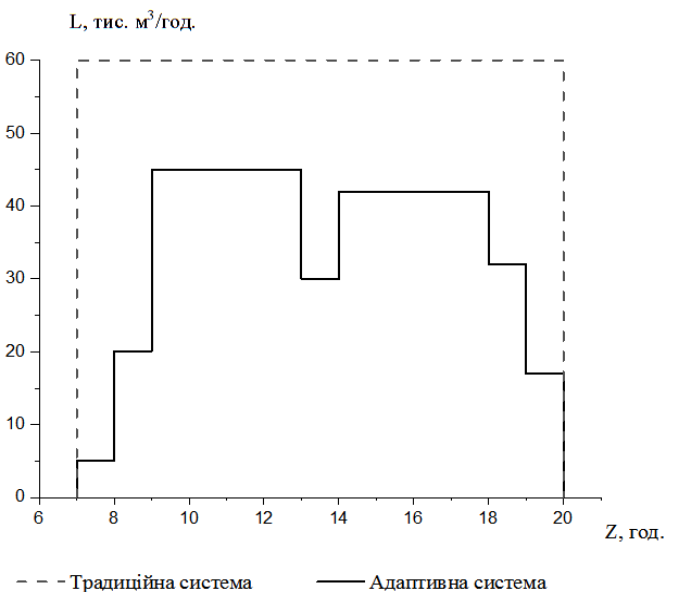
**Ключові слова:** лужні координаційні нітрати лантанодів, умови утворення, кристалічна будова сполук, характерні властивості, перетворення з фізичною активацією, модифікування характеристик композитних систем титанатів, адаптивні системи керування.

### Вступ

**Постановка задачі.** Проведене авторами комплексне емпіричне дослідження спрямоване на розв'язання академічної проблеми з пошуку компромісів між якістю повітря у приміщеннях (об'єктах) перебування людей з наявними зонами деструктивного розкладання легких органічних речовин і енергоефективністю систем його забезпечення.

Для порівняльного аналізу за даними [1] на рис. 1 приведені графіки роботи двох типів систем забезпечення вентиляції приміщення з постійним повітрообміном за нормативними вимогами і адаптивної системи. Верхня різниця обмежуючих площ режимів роботи наочно демонструє зменшення витрати повітря і економію енергії в системі адаптивної вентиляції, яка може досягати 40-50%.

**Аналіз літератури.** Провідні міжнародні науково-дослідні центри та інститути, інноваційні дослідницькі та виробничі компанії постійно удосконалюють обладнання та ведуть дослідження в галузі створення нових високоєфективних методів і технологій фільтрації повітря в указаному напрямі. Створені модельні ряди систем очищення та знезараження повітря – промислового і спеціального призначення (в тому числі і медичного); каналні очищувачі, призначені для глибокого очищення повітря в системах припливної та витяжної вентиляції як окремих приміщень так і всієї будівлі; автономні очищувачі повітря, призначені для використання всередині приміщень у режимі рециркуляції та інші [2-5].



**Рис. 1.** Графіки роботи двох типів систем вентиляції приміщення з постійним повітрообміном за нормативними вимогами і адаптивної системи [1]

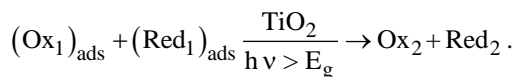
Застосовуються комплексні технології очищення та знезараження повітря, пов'язані між собою як фізично, а й фізико-хімічно, де кожен наступний ступінь фільтрації покращує якість та ефективність фільтрації попереднього ступеня, – з відповідними зонами грубого, тонкого та молекулярного очищення, обладнані: 1) передфільтрами, 2) блока-

ми зарядки аерозолів, 3) бар'єрними фільтрами тонкого очищення, 4) фотокаталітичними фільтрами, 5) комбінованими адсорбційно-каталітичними фільтрами, 6) УФ випромінювачами.

Продуктивність і енергоефективність таких самоналаштувальних систем визначаються показниками роботи кожного складового комплектуючого блоку і досконалістю застосованих проектних й управлінських рішень. У процесах очищення повітря від органічних домішок у сучасних розробках як фотокаталізатор використовують в основному  $TiO_2$  [6].

**Невирішені питання.** Останнім часом діоксид титану привертає особливу увагу у зв'язку з новими унікальними перспективами його застосування у формі наноструктурованих матеріалів і нанокомпозитів з контрольованими морфологічними, фізико-хімічними та оптичними властивостями [7].  $TiO_2$ , який володіє високою хімічною і термічною стабільністю, а також домішковими рівнями в електронній структурі матеріалу, створюваними за рахунок заданого типу легування, є унікальним для побудови на його основі нових ефективних функціональних матеріалів, що застосовуються у фотокаталізі і фотовольтаїці, сенсоричі, каталізі, для рідинної хроматографії та інших сферах.

Суть фотокаталітичних властивостей  $TiO_2$  полягає в тому, що в об'ємі напівпровідникової частинки під впливом електромагнітного випромінювання генеруються електрон – діркові пари, які при виході на поверхню частинки  $TiO_2$  вступають в окислювально-відновні реакції з адсорбованими молекулами. Для діоксиду титану процес такий:



У цьому випадку частина електронів і дірок може здійснити рекомбінацію в масі або на поверхні  $TiO_2$ . Для ефективного перебігу фотокаталітичних процесів необхідно, щоб окислювально-відновлювальні реакції за участю пари електрон-дірка були ефективнішими, ніж процеси рекомбінації.

Добре відомі переваги використання такого фотокаталітичного способу очищення:

1) можливість окислити практично будь-які органічні речовини і також ряд неорганічних, таких як  $CO$ ,  $H_2S$ ,  $HCN$ ,  $NH_3$ ,  $NO_x$  та ін.;

2) метод працює при кімнатній температурі і атмосферному тиску;

3) можна окислювати навіть невеликі концентрації забруднювачів, очищення від яких іншими методами є економічно не вигідним;

4) для реалізації методу фотокаталітичного очищення не потрібні додаткові реагенти, тому що окислювачем є кисень повітря.

Однак для фотокаталітичного способу очищення повітря відомі і ряд недоліків, таких як:

1) порівняно невелика швидкість очищення;

2) необхідність використання джерел ультрафіолетового світла в разі, коли фотокаталізатором є діоксид титану;

3) низька адсорбційна здатність більшості простих фотокаталізаторів;

4) можливість утворення проміжних продуктів при окисленні великих концентрацій забруднювачів.

Тому розробка нових фотокаталітичних систем, які долали б зазначені недоліки, є предметом нагального ряду сучасних досліджень.

При створенні й тепловому обробленні матеріалів на основі діоксиду титану потрібно враховувати можливість виникнення поверхневих і об'ємних дефектів кристалічної решітки  $TiO_2$  (в наслідок існування різноманіття фаз в інтервалі співвідношень  $O/Ti < 2$  на фазовій діаграмі системи  $Ti-O$  [8]) та виявлення їх значного впливу на фотохімічні властивості і фотоіндуковану гідрофільну здатність продуктів синтезу [9].

Наявні відомості щодо стану й можливих напрямів удосконалення технологій створення таких матеріалів, чинні вимоги до їх стабільності й відтворюваності властивостей, розширення сфер їх використання [2–9], прояв високої активності малозакристалізованими частками структурних компонентів, сформованими термолізом розчинника [10], нові відомості [11] щодо реакційної здатності й перетворення шаруватих перовскітоподібних оксидів, стабілізації фотокаталітично- і сенсорноактивної кристалічної модифікації анатаза за рахунок іонів  $NO_3^-$ , допірування  $Ln_2O_3$  [12, 13], при одержанні  $TiO_2$  із розчинів [14], тенденції впровадження досконалих електронних засобів (з малим часом експозиції, підвищеною точністю, надійністю) і мікропроцесорних систем управління – ініціювали продовження нашого дослідження за цією тематикою. Сьогодні з'ясовуються способи управління технічними параметрами цільових продуктів через вибір складу, умов синтезу та способу оброблення.

Одним із найбільш перспективних класів складних оксидних матеріалів рідкісноземельних елементів (РЗЕ) і титану є наноструктуровані шаруваті перовскітоподібні сполуки і тверді розчини на їхній основі. Залежно від складу і структури, вони мають широкий спектр фізико-хімічних властивостей. Представлені в даній роботі перовскітоподібні шаруваті титанати належать гомологічному ряду  $(Me, Ln)_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ , де  $Ln - La-Nd$ ,  $Me - Li-Cs$ ,  $n$  – число наночарів перовскіта (фаз Руддлесден-Поппера; з товщиною одного шару приблизно 0,5 нм). Відповідно,  $MeLnTiO_4$  у своїй структурі містить один наночар перовскіту,  $Me_2Ln_2Ti_3O_{10}$  – три. Перовскітоподібні наночаруваті титанати були одержані і досліджені авторами робіт [15–18]. Рис. 2 [19] демонструє морфологію частинок досліджуваних шаруватих титанатів.

Так оксиди  $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$  (як приклад) кристалізуються в тетрагональній структурі. Просторова група для даних сполук визначена як  $I4/mmm$ . Товщина шаруватих оксидів даного типу характеризується трьома титан-кисневими октаедрами  $[Nd_2Ti_3O_{10}]$ , що чергуються між собою і розділені катіонами лужних металів, в даному випадку катіонами калію, між шарами. Параметр решітки  $c$  ( $\approx 30\text{\AA}$ ) вказує на зміщення суміжних перовскітних шарів на  $1/2$ . Катіон неодиму знаходиться в центрі перовскітної решітки і характеризується 12-коор-

динованим кисневим оточенням. Катіон лужного металу знаходиться у міжшаровому просторі і, як правило, 9-координований [18].

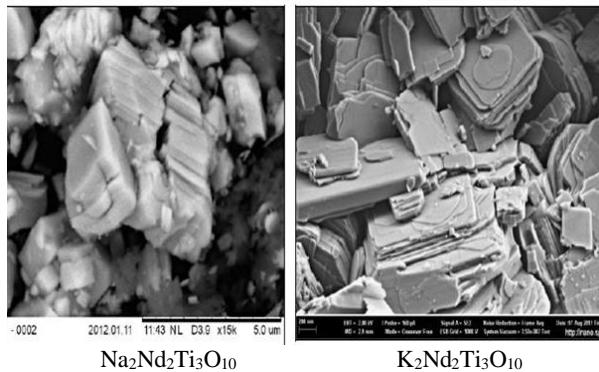


Рис. 2. Морфологія частинок досліджуваних шаруватих титанатів (Зображення СЕМ) [19]

Шарувата структура, що складається з пластичних частинок, зберігається продуктом при витриманні у вологому повітрі і підтверджена методом скануючої електронної мікроскопії [19]. Виявлена стабільність систем рекомендує їх як перспективні фотокаталізатори в умовах близьких до їх використання та є важливою для інших інноваційних сфер їх застосувань.

Аналіз публікацій останніх років засвідчує, що діоксид титану має основне застосування саме у тонко плівковому виді, у якому найефективніше реалізуються його властивості, необхідні для фотокаталізу, сонячної енергетики, сенсорики, самоочищення покриттів тощо.

**Мета та завдання дослідження.** Провести дослідження кооперативних процесів взаємодії між структурними компонентами у системах нітратних попередників представників РЗЕ церієвої підгрупи і елементів ІА підгрупи періодичної системи (Li, Na, K) в умовах аналогічних до регламентних при створенні багатфункціональних оксидних матеріалів різного призначення з використанням фотокаталітично активного  $TiO_2$  з метою формування достовірних уявлень і одержання об'єктивних знань про особливості перетворень і сукупну поведінку складових елементів у підготовчих стадіях перероблення технологічних об'єктів з тепловою активацією (25-1000 °С), необхідних для удосконалення й розроблення методологій і регламентів сучасних технологій їх виготовлення.

Для досягнення поставленої мети у роботі поетапно вирішувалися такі завдання:

1) вивчення механізмів перетворень у системах координаційних нітратних прекурсорів РЗЕ і лужних металів у ході формування поліфункціональних фотокаталітично активних шаруватих оксидних матеріалів;

2) розроблення методології і виготовлення зразків фотокаталізаторів на основі  $TiO_2$  анатазної модифікації і композицій зі структурою тришарового титанату  $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$  з їх двостадійним нанесенням і формуванням на структуровані металеві носії;

3) вивчення кінетичних закономірностей реакцій тестового фотокаталітичного окислення парів

органічних речовин (на прикладі етанолу) в статичному реакторі;

4) встановлення технологічно-функціональних залежностей; керованого модифікування властивостей одержуваних цільових продуктів.

### Методологія експерименту

Для оцінки можливості керування процесами багата стадійного формування складно-оксидних композицій з поліфункціональними властивостями й обґрунтування механізмів фазоутворення як модельні із використанням комплексу фізико-хімічних методів вивчені водно-сольові системи нітратів  $MeNO_3 - Ln(NO_3)_3 - H_2O$ , (Me – Li, Na, K; Ln – La-Sm) при 25-100 °С. Вибір складу об'єктів дослідження, температурні перерізи зумовлені рядом чинників.

По-перше, згідно роботам авторів [20 – 22] серед елементів рідкісноземельного ряду вищу комплексоутворюючу здатність виявляють представники церієвої підгрупи; серед них найбільші зміни складу, структури, властивостей їх сполук – елементи його середини, Pr і Nd. Вибрані компоненти систем задають технічні характеристики цільового продукту чи є модифікаторами його властивостей. А наявність великої кількості для використання потенціальних електронних аналогів (представників природних рядів рідкісноземельних, лужних елементів) зумовлює значну варіативність і широту діапазону модифікування їх характеристик. Температурні перерізи обумовлені областями існування кристалогідратних форм вихідних компонентів.

По-друге, за результатів досліджень авторів [23] трьох шарові калеві титанати  $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$  (Ln – La, Nd) вищевказаних складових елементів, одержані за керамічною технологією, у суспензійному вигляді у водно-спиртових розчинах під дією УФ випромінювання виявляють найвищу серед відомих видів шаруватих фаз фотокаталітичну активність по розкладанню  $H_2O$  і виділенню водню. Цей факт пов'язують з особливостями морфології їх частинок і здатністю оборотно інтеркалювати молекули води в міжшаровий простір, що може призводити як до збільшення ефективної питомої поверхні фотокаталізатора, так і сприяти просторовому розподілу центрів окиснення-відновлення.

Для з'ясування характеру хімічної взаємодії і фазових рівноваг у водно-солевих системах досліджуваних нітратів (прекурсорів багатокомпонентних оксидних поліфункціональних матеріалів) у повних концентраційних співвідношеннях в температурному діапазоні існування розчинів використаний метод добавок, описаний в [24, 25] і заснований на дослідженні розчинності як однієї з властивостей найбільш „чутливих“ до виявлення фазових перетворень у системах, що є одночасно параметром їхнього стану, і до того ж простими доступними нині експериментальними методами. Метод дозволяє знайти межі саморозвитку, до яких прямує у конкретних умовах в рівноважному стані ізольована система заданого складу.

Рівновага фаз досягалася протягом 2-3 діб. У якості вихідних солей використовували гідратовані і безводні нітрати вказаних елементів марки „ч.д.а.“.

Хімічний аналіз рідких і твердих фаз, „залишків” проводили на вміст  $\text{Ln}^{3+}$  й азоту. Вміст  $\text{Ln}^{3+}$  визначали трилонометрично у присутності ксиленового помаранчевого у якості індикатора (ацетатний буферний розчин,  $\text{pH}=5-6$ ) [26]; азоту – методом відгонки [27]; іонів  $\text{Me}^+$  – розрахунком по різниці, виходячи із загального вмісту нітратів і частково по сухому залишку.

Одержані дані для окремих іонів перераховувались на сольовий вміст і згідно принципу відповідності наносились на діаграми розчинності. Графічне відображення складу твердих фаз, що утворюються у системі, проводили за Скрейнемакерсом [24, 25], підтвердження їх індивідуальності і охарактеризування – хімічним, кристалооптичним, рентгенофазовим, рентгеноструктурним, ІЧ-спектроскопічним, термографічним, іншими методами.

Кристалооптичні визначення сполук виконували імерсійним методом за допомогою мікроскопу МИН-8. Фазовий аналіз виконували на дифрактометрі ДРОН-3М ( $\text{Cu K}\alpha$  – випромінювання,  $\text{Ni}$  – фільтр) за методом «порошка». Дифрактограми розшифровували за картотекою PDF JCPDS. Термогравіметричний аналіз проводили на дериватографі Q-1500 D при температурах від 293 K до 1273 K у повітряному середовищі зі швидкістю нагрівання 10 град. / хв. та розробленому пристрої для ДТА.

На етапі дослідження фотокаталітичного окислення парів органічних субстратів для формування зразків композиційних фотокаталізаторів був використаний Titanium Oxide Micro Powder ( $\text{TiO}_2$ , Anatase, 1500 nm, 99,9 %) US Research Nanomaterials, Inc.

Для вивчення впливу сформованих зразків фотокаталізаторів на кінетику утворення газоподібних інтермедіатів проведено дослідження фотокаталітичного окислення парів органічних речовин (на прикладі етанолу) статичним методом у розробленій герметизованій камері-контейнері, обладнаній змінними навісним тримачем зразків досліджуваних об'єктів, внутрішнім випарним дозатором і зовнішнім реактором для малих і залпових доз-ін'єкцій субстратів, вентилятором – перемішувачем внутрішнього газового середовища, додатковим внутрішнім нагрівником, датчиком вимірювання концентрації  $\text{CO}_2$ , навісними досліджуваними «пасивними» пластинами-адсорберами, системою освітлення.

Для вимірювання концентрації  $\text{CO}_2$  в досліджуваному середовищі використаний портативний багатофункціональний електронний газоаналізатор AZ 7755 (AZ Instrument Corp., Тайвань), що дозволяє одночасне вимірювання температури, відносної вологоти та має можливість приєднання до зовнішнього інтерфейсу.

У роботі в якості освітлювачів використані: люмінесцентна лампа низького тиску потужністю 8 Вт і бактерицидна лампа тієї ж потужності з довжиною хвилі 254 нм.

## Результати дослідження та їх обговорення

*Механізми перетворень у системах координаційних нітратних прекурсорів РЗЕ і лужних*

*металів, що супроводжують формування поліфункціональних фотокаталітично активних шаруватих оксидних матеріалів.* Узагальнені і важливі для практичного використання відомості про лужні координаційні нітрати рідкісноземельних елементів церієвої підгрупи – прекурсорів перспективних сучасних багатофункціональних матеріалів – щодо умов їх утворення й існування, природи хімічного зв'язку, складу, будови, типу координації ліганд, існування ізотипних рядів по стехіометрії складу, структури, виявляємим властивостям систематизовані авторами в [20, 21] й у найбільш наочній формі наведені в табл. 1–3 та рис. 3. Вибір такої форми представлення даних найбільш інформативний і корисний під час розроблення інноваційних проектів дозволяє прогнозувати причинно-наслідкові фундаментальні закономірності поведінки структурних компонентів в аналогічних виробничих процесах, правильно вибирати режими, стадійність, способи формування й одержання цільових продуктів з відтворюваними структуро-чутливими характеристиками.

Для з'ясування загальних закономірностей і побудови цілісної об'єктивної картини поведінки такого роду технологічних прекурсорів авторами проведено дослідження систем за природними рядами Y, La – Lu, Li – Cs. Аналіз результатів з комплексного вивчення приведено в попередніх роботах авторів [20 – 22, 28].

У потрійних РЗЕ-вмісних системах нітратних прекурсорів, які є невід'ємними компонентами більш складних багатокомпонентних систем, обмінні перетворення починаються з моменту розчинення складових у воді. З'ясовано, що  $\text{Ln}^{3+}$  церієвої підгрупи в досліджуваних умовах є активними комплексуютьовачами, утворюють аніонні координаційні сполуки з  $\text{Me}^+$  усіх лужних металів, а їх стійкість і комплекс притаманних властивостей виявляються сильнодіючими технологічними факторами, що суттєво впливають на характер перетворень в системах як на проміжних стадіях, так і на результати процесів в цілому.

Одержані відомості дозволяють моделювати поведінку структурних компонентів на підготовчих стадіях формування сучасних поліфункціональних фотокаталітичноактивних матеріалів за інноваційними технологічними регламентами з використанням нітратних РЗЕ-вмісних прекурсорів.

Наявні виявлені тенденції фазоутворення в модельних досліджуваних системах є термодинамічно найбільш вірогідними межами перетворень в технологічних об'єктах в умовах формування й отримання цільових продуктів. А можливі реальні відхилення в подібних системах зумовлюються неоднорідністю реакційного середовища за складом, вмістом реагуючих компонентів, за умовами їх знаходження, скінченністю швидкості перетворень, дифузійними особливостями, теплоємністю, в'язкістю, природою перетворень на границях утворюваних гетеро фаз, використанням застосованих принципів і способів їх активації та іншими конкретними чинниками. А виявлені процеси комплексоутворення у водних

розчинах нітратів сприяють гомогенізації систем структурних компонентів на молекулярному рівні при комплексному чи комбінованому переробленні.

Аналіз одержаних даних вказує на протікання в системах у найближчому оточенні  $\text{Ln}^{3+}$ -комплексотворювача конкуруючих процесів заміщення молекул води на нітрат-іони. Ступінь повноти заміщення залежить від природи  $\text{Ln}^{3+}$ , присутніх  $\text{Me}^+$ , властивостей електронно-донорних атомів кисню і просторової будови лігандів, концентрації аніонів, кількості температурного фактору. Спостерігаються відмінності у комплексотворюючій здатності елементів церієвої і ітрієвої підгруп, Y, а також серед РЗЕ у середині першої підгрупи. Одержані результати вказують на поетапність процесів комплексотворення. Наявність певних значень температури початку виділення у тверду фазу комплексних сполук – на існування енергетичного бар'єру і необхідності деякої енергії активації для здійснення таких перетворень. При утворенні нітратних комплексів у великій мірі виконуються вимоги симетрії і планарний малий розмірами ліганд  $\text{NO}_3^-$  є „зручним” для утворення високосиметричного оточення іона  $\text{Ln}^{3+}$ . Для лантанодів характерна схильність утворювати три типи координації  $\text{NO}_3^-$ -лігандів. Це веде до утворення, як ізольованих комплексів, так і їх полімеризацію у двоядерні, ланцюжки, каркаси.

Всі встановлені координаційні сполуки були синтезовані в монокристалічному вигляді і охарактеризовані комплексом фізико-хімічних методів. В табл. 2 і на рис. 3 приведені рентгено-дифракційні характерні параметри новоутворених фаз для можливості їх ідентифікації та виявлення в ході перероблення.

Авторами роботи проведено кристалохімічний аналіз сполук лужних рідкісноземельних нітратів, який базується на результатах власних досліджень [21, 29], так і на літературних даних [30]. Особливу увагу звернено на будову координаційних поліедрів Ln, яка багато в чому визначає основні властивості відповідних сполук. Аналізуючи форму, симетрію й інші властивості поліедрів (див. табл. 2), ми отримуємо можливість наблизитися до розуміння індивідуальних особливостей РЗЕ.

Дані про середні відстані Ln – O в рідкісноземельних нітратах лужних катіонів, обговорювані в роботі, добре узгоджуються з очікуваною тенденцією до зменшення відстаней Ln – O відповідно до лантанодного стиснення і до збільшення цих відстаней зі збільшенням координаційного числа для фіксованого іону РЗЕ. Відстані Ln – O ( $\text{H}_2\text{O}$ ), як правило, відносяться до числа найбільш коротких контактів у поліедрах. Цей факт можна пояснити виходячи з наявності конкуруючих взаємодій зі зв'язками типу Ln – O ( $\text{NO}_3^-$ ). Координаційні поліедри складені, як правило, атомами кисню бідентатно координуваних нітратогруп, рідше в поєднанні з атомами кисню молекул води. У всіх розглянутих сполуках координаційні числа представників лантанодів церієвої підгрупи 12.

При узагальненні структурних даних лужних координаційних нітратів РЗЕ звертає на себе увагу

надзвичайно обмежений асортимент координаційних поліедрів для таких високих КЧ РЗЕ.

Приведені нижче дані з термографічного вивчення літєвих, натрієвих, калієвих координаційних нітратів рідкісноземельних елементів церієвої підгрупи (табл. 3) з'ясовують характер і закономірності теплових перетворень цих сполук в температурному діапазоні 25–1000 °С, встановлюють їхню термостійкість, інтервали існування, стадійність процесів, фазоутворення в залежності від складу, вмісту, природи складових компонентів, способу упаковки координаційних поліедрів у просторову побудову, умов і способу оброблення тощо. Це дає можливість прогнозувати поведінку застосованих потенціальних попередників в реальних технологічних системах в аналогічних умовах. Для порівняння й аналізу там же приводяться відомості про малі стабільність і термостійкість калієвих координаційних нітратів Y, Gd – Lu складу  $\text{K}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ , що обумовлює обмеження в застосуванні такого виду прекурсорів у технологічних перетвореннях з метою модифікування властивостей цільових продуктів.

За нашими даними  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  утворюється вище 515 °С.

Термічні перетворення виявлених у водно-сольовій системі калієвих координаційних сполук неодиму (представнику церієвої підгрупи) та ітербію (представнику ітрієвої підгрупи) прослідковані до 1000 °С і приведені в табл. 3. В ній також систематизовані і зведені значення температур виявлених ефектів, їх характер та природа перетворень. Одержані дані дозволяють провідити ідентифікацію фаз. Встановлена низка особливостей та закономірностей. Робиться їх обґрунтування з позицій конкуруючих процесів.

Виходячи із особливостей проведення технологічних процесів, одержання оксидних РЗЕ-вмісних функціональних матеріалів, становлять інтерес межі концентраційних співвідношень компонентів, яким відповідають на фазових діаграмах поля кристалізації вихідних нітратів РЗЕ, координаційних сполук, їх сумішей.

Результати досліджень термічних перетворень нових твердих фаз, виявлених у модельній системі, (рис. 3, табл. 3) свідчать про різний характер процесів перетворення сполук РЗЕ церієвої і ітрієвої підгруп, низько- і високотемпературних форм сполук „легких лантанодів”. Термограми сполук елементів першої підгрупи характеризуються утворенням безводних нітратів. Із сполук з однойменним зовнішньосферним катіоном термостійкіші нітрата з більшим вмістом лантаноду.

Встановлений факт наявності поліморфізму у кристалах сполук складу  $\text{K}_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$  (Ln – La – Nd). Явище можна пояснити тим, що у кристалах виникає розупорядкування, зумовлене доступністю реалізації декількох відмінних орієнтацій іонів  $\text{NO}_3^-$ . Цей вид розупорядкування можливий в силу симетричності як самого плоского  $\text{NO}_3^-$  ліганду, способу координації їх центральним атомом ( $\text{Ln}^{3+}$ -комплексотворювачем), так і способу упаковки комплексів у просторову будову.

Таблиця 1 – Ізотермічні концентраційні межі кристалізації лужних координаційних нітратів неодиму із розчинів водно-солевих систем  $\text{MeNO}_3 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$  (Me – Li, Na, K)

Склад сполук	t, °C	Склади насичених розчинів, що відповідають перехідним і евтонічним точкам, мас. %		Характер розчинності
		$\text{MeNO}_3$	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	
$\text{Li}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	65	19,32 13,95	59,61 65,63	інконгруентний
	100	24,03 9,68	54,68 72,51	конгруентний
$\text{Na}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$	50	16,55 8,60	51,62 62,58	інконгруентний
	65	20,44 3,03	50,40 70,17	інконгруентний
	100	25,27 4,15	47,28 76,96	інконгруентний
$\text{K}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5 (\text{H}_2\text{O})_2]$	50	27,26 21,34	51,62 54,91	інконгруентний
$\text{K}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$	50	21,34 11,49	54,91 63,31	інконгруентний
	65	32,57 8,67	47,88 70,44	конгруентний
	100	40,15 3,39	45,02 76,44	конгруентний

Таблиця 2 – Рентгенографічні дані неодимових літєвих, натрієвих, калієвих координаційних нітратів

$\text{Li}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$				$\text{Na}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{K}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5 (\text{H}_2\text{O})_2]$				$\text{K}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$			
d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %
8,36	30	2,013	19	7,84	63	5,42	66	2,056	24	9,48	85	2,281	21
7,64	77	1,979	19	7,54	47	5,27	90	1,993	27	7,74	92	2,249	69
6,68	13	1,944	28	7,07	73	4,94	45	1,947	26	7,65	32	2,189	54
6,00	38	1,931	26	5,18	27	4,11	72	1,777	11	5,36	39	2,108	68
5,75	79	1,855	15	4,23	100	3,88	15	–	–	5,27	40	2,082	37
5,42	98	1,778	15	3,80	57	3,80	42	–	–	4,94	30	2,058	15
5,26	74	1,726	28	3,15	23	3,66	12	–	–	4,76	46	2,012	49
4,76	51	1,708	34	3,09	67	3,53	42	–	–	4,49	87	1,909	21
4,64	100	–	–	3,02	86	3,35	38	–	–	4,26	27	1,837	27
4,35	43	–	–	2,629	20	3,18	13	–	–	4,06	100	1,757	19
4,19	47	–	–	2,391	17	3,05	73	–	–	3,89	40	1,729	16
3,94	51	–	–	2,346	17	2,873	17	–	–	3,78	22	1,714	18
3,90	40	–	–	2,307	8	2,843	33	–	–	3,73	39	–	–
3,56	26	–	–	2,234	13	2,783	14	–	–	3,36	19	–	–
3,32	19	–	–	2,178	27	2,750	17	–	–	3,27	26	–	–
3,22	47	–	–	1,979	13	2,724	40	–	–	3,18	55	–	–
2,978	34	–	–	–	–	2,664	14	–	–	3,07	16	–	–
2,772	19	–	–	–	–	2,639	19	–	–	3,04	17	–	–
2,617	28	–	–	–	–	2,594	100	–	–	2,844	20	–	–
2,545	43	–	–	–	–	2,463	37	–	–	2,755	12	–	–
2,385	21	–	–	–	–	2,392	19	–	–	2,730	18	–	–
2,328	17	–	–	–	–	2,374	44	–	–	2,647	55	–	–
2,305	23	–	–	–	–	2,314	15	–	–	2,592	16	–	–
2,226	19	–	–	–	–	2,235	25	–	–	2,508	87	–	–
2,135	49	–	–	–	–	2,188	10	–	–	2,468	78	–	–
2,111	43	–	–	–	–	2,099	21	–	–	2,349	32	–	–

Примітка: d, Å - міжплощинні відстані; I / I<sub>0</sub>, % - відносна інтенсивність рефлексів.

Таблиця 3 – Значення температури виявлених ефектів під час термічної обробки представників встановлених груп лужних координаційних нітратів РЗЕ

Сполука; просторова група кристалів	Представники	Температурний інтервал формування, °С	Характер розчинності	Зневоднення	Плавлення у кристалізаційній воді	Поліморфні переходи	Плавлення безводної форми	Склад продуктів перетворення при 980°С
$\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ кубіч.; $P2_13$	La – Sm	65-100	конгр.	65 183 216	183	–	274	$\text{LiLnO}_2$
$\text{Na}_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ монокл.; $P2_1/a$	La – Sm	50-100	конгр.	81 148 236	–	271	328	$\text{NaLnO}_2$
$\text{K}_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ ромбіч.; $Fdd2$	La – Nd	50-100	інконгр.	95, 111	95	219	314	$\text{KLnO}_2$ , $\text{Ln}_2\text{O}_3$
$\text{K}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$ кубіч.; $P4_332$	La – Sm	50	конгр.	126	–	–	347	$\text{Ln}_2\text{O}_3$
$\text{K}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ приміт. ромбіч.; $P2_1cn$	Y, Gd – Lu	50-100	конгр.	138, 172	138	–	–	$\text{Ln}_2\text{O}_3$

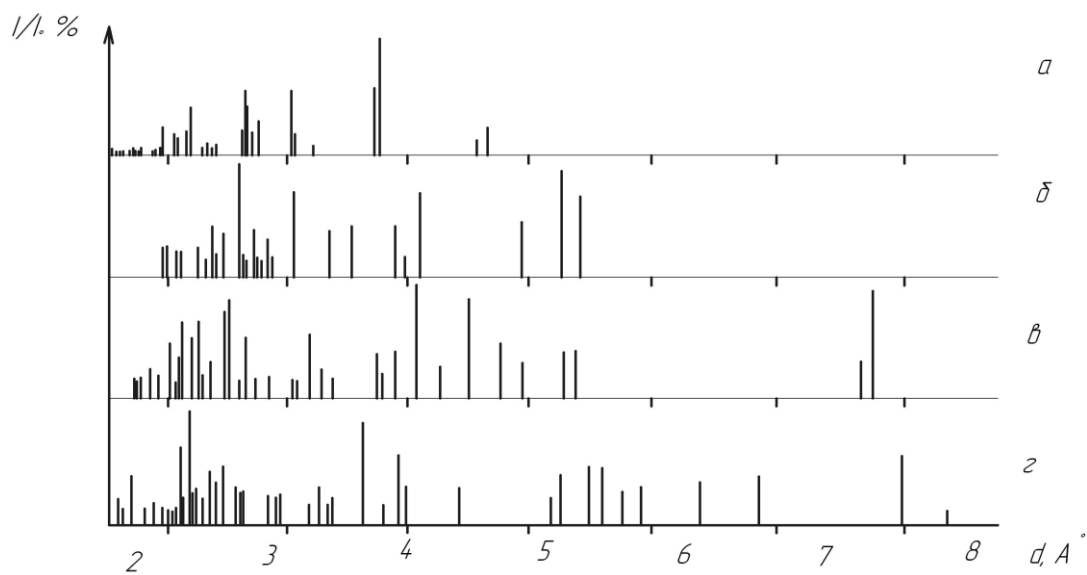


Рис. 3. Штрихрентгенограми вихідних солей нітратів

а – калію, б –  $\text{K}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ , в –  $\text{K}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , г – неодиму і виявлених координаційних сполук

Температурні властивості сполук ітрієвої підгрупи характеризуються відсутністю стійких безводних форм нітратів, низькими значеннями температур плавлення, дегідратацією із розплавленого стану, утворенням  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (980 °С).

Склад продуктів термічного перетворення (порядку 980°С) сполук церієвої підгрупи залежить від складу вихідних нітратів, ступеню летючості оксидів відповідних лужних металів. У продуктах термолізу сполуки  $\text{K}_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ , крім оксидів  $\text{K}_2\text{O}$ , містяться також їх діоксолантанодати  $\text{KLnO}_2$ . Встановлено, що координаційні числа  $\text{Ln}^{3+}$  церієвої підгрупи – 12, виявлені у низькотемпературних асоційованих формах, зберігаються незмінними аж до утворення стійких високотемпературних багатокомпонентних оксидних фаз  $\text{MeLnO}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ . Це вказує на доцільність використання лужних координаційних нітратних РЗЕ-вмісних прекурсорів у подібних технологічних інноваційних рішеннях.

**Модифікування поверхні дисперсії  $\text{TiO}_2$  аналітичної модифікації у продуктах термолізу координаційних нітратів.**

Аналіз результатів дослідження, із власного вивчення модельної системи і системний аналіз відомостей, отриманих із наукових публікацій за тематикою роботи, засвідчує про те, що позитивною особливістю використання вказаних РЗЕ-вмісних нітратних систем порівняно з іншими легкокорозійними системами хлоридів, оксалатів є те, що конкуруючі іоннообмінні взаємодії приводять до легкого утворення цілого класу аніонних координаційних сполук  $\text{Ln}^{3+}$  з атомами оксигену (донорами електронів)  $\text{NO}_3^-$  - груп (лігандів) усього природного ряду рідкісноземельних елементів, з усіма катіонами лужних металів, а ще до того ж стійких, як у розчинах, так і у розплавах. Це дозволяє здійснювати технологічні перетворення з низькими енергетичними затратами (внаслідок малого значення енергії активації процесів комплексоутворення  $\text{Ln}^{3+}$  з планарними малими за розміром  $\text{NO}_3^-$  групами). Комплексні сполуки легкоплавкі, малоагресивні, елементів церієвої підгрупи – нелеткі. Це дозволяє працювати при більш низьких температурах, розширюється температурний діапазон стійкості комплексних частинок.

**Вплив сформованих зразків-фотокатализаторів (зі структурою тришарового титанату  $Me_2Ln_2Ti_3O_{10}$  ( $Me - K; Ln - Nd$ ) на кінетику окислення парів органічних речовин (на прикладі етанолу).** Логічним практичним застосуванням й опробуванням одержаного комплексу емпіричних знань про сумісну поведінку і властивості складових компонентів в досліджуваних системах було розроблення одного із можливих способів нанесення і формування композиційних фотокаталітично активних покриттів на структуровані металеві носії (для мінімізації внеску адсорбційної складової у загальний ефект комплексного перетворення) із дисперсій субмікронних розмірів анатазної фази  $TiO_2$  і подібних частинок з модифікованими властивостями їхнього поверхневого шару та послідуочого проведення їхнього порівняльного тестового випробування на активність у процесах фотодеструкції парів органічних речовин (на прикладі етанолу) у повітряному середовищі під впливом УФ опромінення. Модифікування активності центрів окислення об'єктів здійснювали двоох стадійним термообробленням зразків з роздільним етапуванням процесів: нанесенням і фіксуванням покриттів на основу із водно-суспензійних систем  $TiO_2$  і розчинних нітратних прекурсорів  $Ln$  та лужних металів, взятих у заданих співвідношеннях; формуванням дифузійних потоків на міжфазних границях складових гетерогенних композиційних систем та регулюванням складу й умов перероблення розплавів нітратних прекурсорів (з метою створення сприятливих умов для асоціації титанатів з шаруватою структурою  $Me_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ). Такі композиційні системи являються кристалізаційно-конденсованими структурами твердіння.

(Вимоги до структурованих функціонально активних подібних покриттів, процедури їх підготовки та характеристики обговорюються в декількох оглядових статтях [31, 32]).

На підготовчих стадіях термооброблення вихідних водно-суспензійних систем із заправкою компонентного складу розчинних нітратних попередників у співвідношенні, що відповідає утворенню тришарового перовскітоподібного титанату  $Me_2Nd_2Ti_3O_{10}$  ( $Me_2O \cdot Nd_2O_3 \cdot 3TiO_2$ ,  $Me - Li, Na, K; Ln - La - Nd$ ) відбувається видалення розчинника із пересиченого дисперсійного середовища, і згідно з вивченою політермічною діаграмою розчинності [21] (перетворення в області концентраційної конгруентності) поступове виділення зародків кристалів лужних координаційних нітратів  $Ln$ . Подальше нагрівання цих проміжних новоутворених фаз веде до їх плавлення і послідуочого розкладання з виділенням оксидів азоту і кисню. В [33] встановлено, що перехід субмікронного порошку діоксиду титану з анатаза в рутил відбувається при  $750 - 850$  °C, а роль первинних елементів структури в таких дисперсних об'єктах грають частки порошку.

$TiO_2$  (анатаз) у досліджуваній багатоконпонентній гетерогенній системі веде себе хімічно індивідуально по відношенню до складових структурних компонентів до моменту зародження у продуктах термолізу розплаву нітратних координаційних прекурсорів слабо закристалізованих хімічно активних

частинок подвійних оксидів  $MeLnO_2$  ( $Me_2O \cdot Ln_2O_3$ ) [10]. При збільшенні енергії активації системи ( $t > 520$  °C) і, відповідно, енергії теплового руху структурних елементів виникає можливість їх зближення на більш короткі відстані, проявляється зміцнення координаційного хімічного зв'язку між складовими катіонами відповідних металів і атомами кисневих аніонів з утворенням перовскітоподібних [34], в тій чи іншій мірі, катіоновпорядкованих тришарових оксидних структур  $Me_2Ln_2Ti_3O_{10}$  з набором притаманних їм властивостей.

В роботі дослідження фотокаталітичної активності синтезованих матеріалів проводили на прикладі тестової реакції окислення парів етанолу в статичному реакторі. Процес відбувається з утворенням в газовій фазі проміжного продукту - ацетальдегіду, який в кінцевому рахунку повністю окислюється до  $CO_2$ . Для сформованих композиційних фотокатализаторів спостерігалось збільшення швидкості окислення субстрату в порівнянні з чистим  $TiO_2$  (рис. 4). В результаті це призводило до зменшення часу видалення субстрату і інтермедиату з газової фази та зниження максимальної концентрації ацетальдегіду в останній.

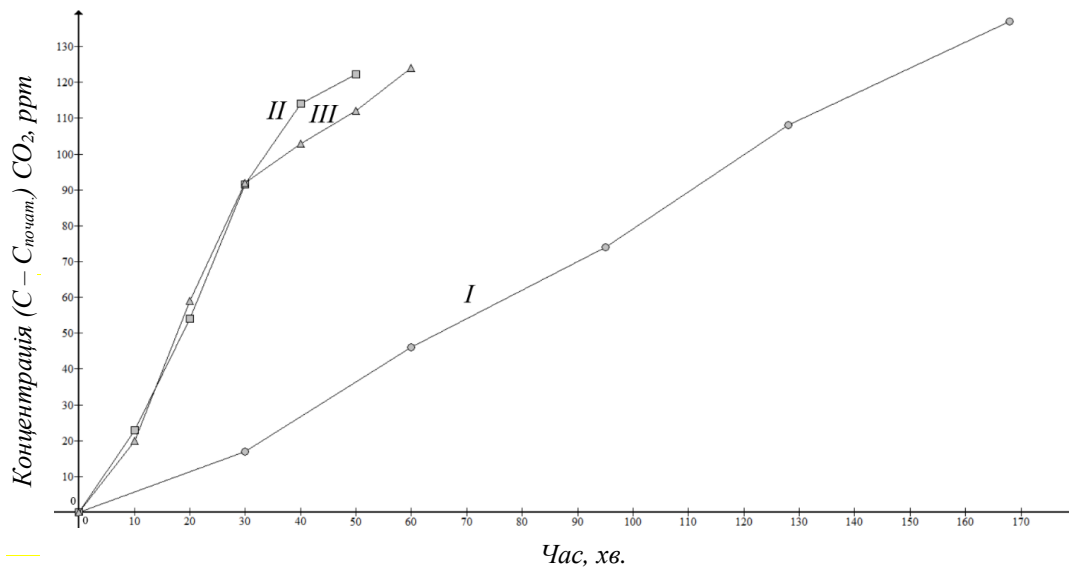
Тестове окислення субстратів парів органічних речовин (на прикладі етанолу) сформованими фотокатализаторами здійснювали при опромінуванні бактерицидною лампою (254 нм, 8 Вт) статичним методом в лабораторній камері  $V_{камери} = 40$  дм<sup>3</sup>; при  $T = 292$  К, відповідно: а) при введенні великої імітуючої дози  $C_2H_5OH$  2 мл (дослід I) в присутності  $TiO_2$  анатазної модифікації, нанесеного на структуровану неткану основу та б) малих доз 0,1 мл (дослід II), 0,2 мл (дослід III)  $C_2H_5OH$  з наступним випаровуванням, в присутності функціонально-активної композиції  $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ , нанесеної на сталеві листи і зволожені  $H_2O$ .

В досліді I покриття сформоване висушуванням нанесеної на структуровану неткану основу водної субмікронної дисперсії  $TiO_2$  анатазної модифікації; в досліді II, III композиційні покриття зі структурою  $K_2Nd_2Ti_3O_4$  сформовані на листових сталевих носіях за двоох стадійною процедурою нанесення і фіксування прекурсорів та наступним повільним нагріванням систем зі швидкістю 3-5 град. / хв. до  $550$  °C і витримкою протягом 4 год.)

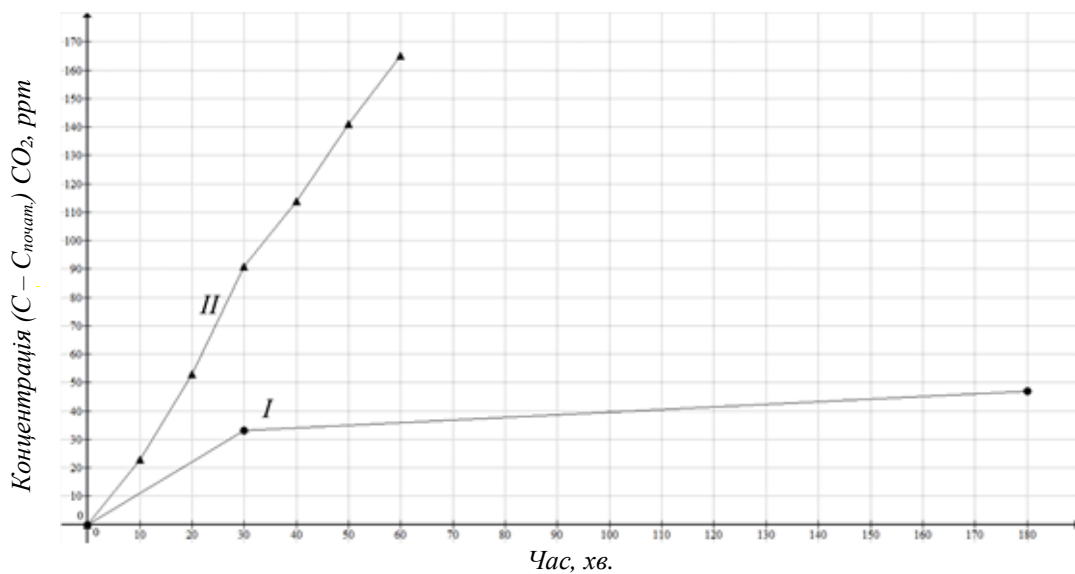
Швидкість окислення субстрату залежала від способу виготовлення покриття (рис. 5), природи застосованих модифікаторів властивостей, послідовності стадій і режимів оброблення, сумісності покриття і матеріала основи та характеру його підготовки, застосованого компонентного складу і вмісту просочувальних систем, способу введення в реактор оброблюваних субстратів. Для можливості порівняння активності розроблених фотокатализаторів наважки маси  $TiO_2$  у вихідних заправках водно-суспензійних систем зразків з чистим діоксидом титану і зразків з застосованими модифікованими композиціями брали однакові.

Катіоновпорядковані тришарові композиційні матеріали  $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$  за відповідних умов можуть виступати альтернативами  $TiO_2$  анатазної модифікації, умовний питомий показник активності яких у 6,2 рази вищий у порівнянні з такою характеристикою діоксиду титану (рис. 4, табл. 4).





**Рис. 4.** Кінетика процесів окислення парів етанолу при ультрафіолетовому опроміненні фотокаталізаторів діоксиду титану (анатаз) (I) і композицій (II, III), модифікованих структурою шаруватих перовскітоподібних оксидів K<sub>2</sub>Nd<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>4</sub>



**Рис. 5.** Здатність зразків функціональних матеріалів розкласти органічні речовини (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) під впливом опромінення бактерицидною лампою при різних способах оброблення їх фотокаталітично активного покриття: I зразок – K<sub>2</sub>Nd<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>4</sub> термічно сформований на сталевій основі S=218 см<sup>2</sup> при 370°C; II зразок – K<sub>2</sub>Nd<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (при 550°C); Поверхні злегка змочені H<sub>2</sub>O; Однаковий спосіб введення дози – 0,1 мл 96% розчину етанолу випаровуванням

**Таблиця 4 – Оцінювання умовної активності зразків фотокаталізаторів: I зразок – на основі TiO<sub>2</sub> (анатаз) і II зразок – на основі композиції тришарового оксиду K<sub>2</sub>Nd<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> у процесах розкладання етанолу (рис. 4, для ділянок з пропорційними трендами)**

Катіоновпорядкований тришаровий K <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	TiO <sub>2</sub> (модифікація анатазу)
S=218 см <sup>2</sup>	S=395 см <sup>2</sup>
t = 18,8°C	t = 19,0°C
τ <sub>Σ</sub> = 40 хв.	τ <sub>Σ</sub> = 128 хв.
ΔCO <sub>2</sub> = 114 ppm	ΔCO <sub>2</sub> = 108 ppm
v <sub>сер.</sub> = 2,85 ppm / хв.	v <sub>сер.</sub> = 0,84 ppm / хв.
v <sub>сер. акт.</sub> = 13,1 · 10 <sup>-3</sup> ppm/см <sup>2</sup> · хв.	v <sub>сер. акт.</sub> = 2,1 · 10 <sup>-3</sup> ppm / см <sup>2</sup> · хв.

Одержані відомості дозволяють оптимізувати умови формування катіоновпорядкованих шаруватих титанатів; з'ясувати умови і виявити температурний діапазон застосування даного класу сполук. Отримані власні і літературні фізико-хімічні, термохімічні та структурні дані, а також результати їх

інтерпретації є етапом розвитку експериментальної і теоретичної наукової бази даних про шаруваті сполуки і процеси з їх участю.

Досліджуваний клас шаруватих сполук є перспективною основою для створення функціональних матеріалів з унікальними властивостями, які визна-

чаються двовимірним характером побудови міжшарового простору, спотворенням структури титанокисневих октаедрів перовскітового шару і високою рухливістю катіонів лужних металів. Такі їх властивості можуть знайти своє застосування в інноваційних областях науки, техніки, енергетики, електроніки, екології (рис. 4, табл. 4).

Отримані авторами емпіричні дані з можливості запровадження активації способів очищення повітря на основі нових фотокаталітично активних шаруватих перовскітоподібних оксидних матеріалів  $M_2Ln_2Ti_3O_{10}$  ( $M - Li, Na, K; Ln - La, Nd$ ), створюваними методами «м'якої» хімії, результати власних попередніх напрацювань [див. 35] з моніторингу активності внеску  $CO_2$  в повітряний простір реальних окремих приміщень складовими їх компонентами – людьми, адсорбуючими поверхнями споруд та інтер'єру, зонами з деструктивними процесами фотокаталітичного і термічного окислення легколетких органічних речовин, наявними рослинами, іншими стають необхідними передумовами для аудиту й розроблення адекватної моделі такого досліджуваного об'єкту управління, формулювання постановки технічного завдання на проектування й розроблення для нього адаптивної системи підтримання мікроклімату, програмного забезпечення з можливістю регулювання співвідношення припливно-рециркуляційних повітряних потоків – адсорбційною і фотокаталітичною обробкою (як сонячним, так і штучним випромінюванням), тепловою дією комбінованих джерел енергії та з використанням композиційних  $TiO_2$ -вмісних матеріалів, їх модифікацій; багатофункціональних комплексів з регенеруванням.

Одержані напрацювання відкривають напрями пошуку для створення сучасних систем виділення, очищення, регенерування, акумулювання, зберігання  $CO_2$ , його часткового чи повного відновлення;

покращення їх технічних можливостей і характеристик з використанням інноваційних рішень. Можуть стати необхідним науковим фундаментом для інженерних узагальнень.

### Висновки

1. Результати дослідження свідчать, що процеси одержання оксидних РЗЕ-вмісних функціональних матеріалів різного призначення із використанням нітратів елементів різної електронної структури хімічним змішуванням вихідних компонентів при спільному виділенні продуктів із рідкої фази послідовним чи сумісним осадженням з наступним термообробленням відбуваються стадійно, через утворення низки проміжних фаз. Дані про їхній склад, вміст і поведінку в кожному конкретному випадку потребують попередніх системних емпіричних знань в повних концентраційних співвідношеннях у заданому температурному інтервалі.

2. Виявлено відмінності в поведінці структурних компонентів у системах лантанодів церієвої й ітрієвої підгруп, в їхньому характері взаємодії, стадійності, особливостях і закономірностях перебігу.

3. Одержані нові дані становлять основу для:

- пошуку способів збільшення активності Ln-форм;

- з'ясування природи послідовних термічних перетворень у нітратних РЗЕ-вмісних багатокомпонентних системах різних агрегатних станів у ході їхнього термооброблення; умов утворення й існування, властивостей проміжних фаз; впливаючих факторів; можливих способів керування одержання цільового продукту;

- створення сучасних досконалих низькозатратних технологій формування функціональних фотокаталітично-активних матеріалів із відтворюваними властивостями.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. A. L. Naumov, D. V. Kapko.  $CO_2$  – Ventilation Systems' Efficiency Criterion. Inside air quality. Demand controlled ventilation. АВОК. – 2015. – № 1. – С. 12-22
2. Air Handling Units & Ventilation Systems. <https://www-daikin-eu.translate.google.com/en-us/architectsconsultants.html?>
3. Professional factory waste gas treatment equipment. <https://www.klean-esp.com/Uploads/202106/60c172fef34d5.jpg>
4. Разработка и производство вентиляционных установок. <https://ventmachine.ru/fko.html>
5. Фотокаталитические фильтры в современных кондиционерах и воздухоочистителях. <https://daikin.kh.ua/>
6. Панасюгин А. С., Павловский Н.Д. Очистка воздуха промышленных предприятий от органических загрязнителей с использованием фотокаталитического метода. Литье и металлургия. – 2012. – № 3. – С. 66-70.
7. Boxue Zhang, Shengxin Cao, Meiqi Du, Xiaozhou Ye and Jianfeng Ye. Titanium Dioxide ( $TiO_2$ ) Mesocrystals: Synthesis, Growth Mechanisms and Photocatalytic Properties. *Review. Catalysts*. 2019. Vol. 9. P. 91-118. URL: <https://doi.org/10.3390/catal9010091>.
8. Murray, J., Wriedt H. The O–Ti (oxygen-titanium) system. *Journal of Phase Equilibria*. 1987. Vol. 8 (2). P. 148-165.
9. Fujishima, A., Zhang X., Tryck D.A.  $TiO_2$  photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*. 2008. Vol. 63(12). P. 515-582
10. Кудренко Е.О. Структура прекурсоров сложных оксидов РЗЭ, полученных методом термолитиза растворителя / Е.О. Кудренко, И.М. Шмытько, Г.К. Струкова // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – Вып. 5. – С. 924 – 930.
11. Родионов, И. А. Фотокаталитическая активность слоистых перовскитоподобных оксидов в практически значимых химических реакциях / И. А. Родионов, И. А. Зверева // Усп. хим. – 2016. – Т. 85, № 3. – С. 248–279.
12. Lagaly, G. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics*. 1986. Vol. 22, No. 1, P. 43-51.
13. Masato Machida, Kaori Miyazaki, Shigenori Matsushima and Masao Arai. Photocatalytic properties of layered perovskite tantalates,  $M Ln Ta_2 O_7$  ( $M = Cs, Rb, Na, and H; Ln = La, Pr, Nd, and Sm$ ). *J. Mater. Chem*. 2003. Vol.13. P. 1433-1437
14. Gopalakrishnan, J. Transformations of Ruddlesden-Popper oxides to new layered perovskite oxides by metathesis reactions / J. Gopalakrishnan, T. Sivakumar, K. Ramesha et al. // Chem. Phys. – 2000. – Vol. 9. – P. 6237-6241.
15. Schaak, R. E.  $KLnTiO_4$  ( $Ln=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy$ ): A New Series of Ruddlesden–Popper Phases Synthesized by Ion-Exchange of  $H Ln TiO_4$  / R.E. Schaak, T.E. Mallouk // J. Solid State Chem. – 2001. – Vol. 161(2). – P. 225–232.

16. Zhu, W. J. Synthesis and characterization of layered titanium oxides  $\text{NaRTiO}_4$  ( $R = \text{La, Nd and Gd}$ ) / W.J. Zhu, H.H. Feng, P.H. Hor // *Mater. Res.* – 1996. – Bull. 31(1). – P.107–111.
17. Richard, M. Synthesis, characterization, and acid exchange of the layered perovskites  $\text{A}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ( $A = \text{Na, K}$ ). / M. Richard, L. Brohan, M. Tournoux // *J. Solid State Chem.* – 1993. – Vol. 112. – P. 345–354.
18. Gopalakrishnan, J.  $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ( $A = \text{potassium or rubidium; Ln = lanthanum or rare earth}$ ): a new series of layered perovskites exhibiting ion exchange / J. Gopalakrishnan, V. Bhat, // *Inorg. Chem.* – 1987. – Vol. 26(26). – P. 4299–4301.
19. Utkina, T., Chislov M., Silyukov O., Zvereva I. TG and DSC investigation of water intercalation and protonation processes in perovskite-like layered structure of titanate  $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ . *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016. Vol. 125. P. 281–287.
20. Дрючко О.Г., Стороженко Д.О., Бунякіна Н.В. Фізико-хімічне охарактеризування координаційних нітратів РЗЕ і лужних металів – прекурсорів оксидних поліфункціональних матеріалів. *Вісник НТУ «ХПІ»*. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. 2018. № 39 (1315). С. 3–13. <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2018.39.01>.
21. Dryuchko, O. Features of transformations in REE-containing systems of nitrate precursors in preparatory processes of formation of multifunctional oxide materials / O. Dryuchko, D. Storozhenko, A. Vigdorichik, N. Bunyakina, I. Ivanytska et al. // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2019. – Vol. 72(1). – P. 199–214. <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542066>
22. Дрючко О.Г. Особливості перетворень в РЗЕ-вмісних системах нітратних прекурсорів у підготовчих процесах формування перовскітоподібних оксидних матеріалів / О.Г. Дрючко, Д.О. Стороженко, Н.В. Бунякіна, Б.О. Коробко, І.О. Іваницька, А.М. Пашенко // *Вісник національного технічного університету «ХПІ»*, серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 22(1194). – С. 63–71.
23. Rodionov I.A. Photocatalytic properties and hydration of perovskite-type layered titanates  $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ( $A = \text{Li, Na, K; Ln = La, Nd}$ ) / I. A. Rodionov, O. I. Silyukov, T. D. Utkina, M. V. Chislov, Yu. P. Sokolova & I. A. Zvereva // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2012. – Vol. 82(7). – P. 1191–1196.
24. Аносов В.Я., Озерова М.И., Филалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 503 с.
25. Горощенко Я. Г. Физико-химический анализ гомогенных и гетерогенных систем. К.: Наукова думка, 1978. 490 с.
26. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия, 1978. 432 с.
27. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Количественный анализ. – М.: Химия, 1976, кн. 2. – 480 с.
28. Storozhenko D.O. Phase Formation in REE-Containing Water-Salt Systems at the Preparatory Stages of the Multicomponent Oxide Functional Materials Formation / D.O. Storozhenko, O.G. Dryuchko, N.V. Bunyakina, I.O. Ivanytska // *Innovations in Corrosion and Materials Science*. – 2015. – Vol. 5. – No. 2. – P. 80–84.
29. Vigdorichik A.G., Malinovskiy Yu.A., Dryuchko A.G. Low-temperature X-ray structure analysis of potassium-neodymium nitrates  $\text{K}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9]$  and  $\text{K}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ . *Crystallography*. 1992. Vol. 37. Iss. 4. P. 882–888.
30. Eriksson B. Crystal and molecular structure of potassium diaquapentanitrolanthanate (III) / B. Eriksson, L.O. Larrson, L. Niinisto et al. // *Acta Chem. Scand.* – 1980. – A 34. – No. 8. – P. 567–572.
31. Meille, V. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. *Appl. Catal.* 2006. Vol. 315. P. 1–17.
32. Avila, P. Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies / P. Avila, M. Montes, E.E. Miró // *Chem. Eng. J.* – 2005. – Vol. 109. – P. 11–36.
33. Cromer D.T., Herrington K. The structures of anatase and rutile. *J. Amer. Chem. Society*. 1955. Vol. 77. № 18. P. 4708–4709.
34. Schaak R.E. Perovskites by Design:– A Toolbox of Solid-State Reactions / R.E. Schaak, T.E. Mallouk // *Chemistry of Materials*. – 2002. – Vol. 14. – No. 4, – P. 1455–1471.
35. Storozhenko D., Dryuchko O., Golik Yu., Kytaihora K. Monitoring activity of the  $\text{CO}_2$  emission objects system components in formation of the air mass in individual closed premises. *Academic journal. Series: Industrial Machine Building, Civil Engineering*. 2019. No. 2(53). P. 157–170. <https://doi.org/10.26906/znz.2019.53.1907>.

Received (Надійшла) 11.06.2022

Accepted for publication (Прийнята до друку) 31.08.2022

### Modification of characteristics of photocatalytic active functional units of adaptive air cleaning systems using coordination nitrates rare-earth elements and alkali metals

O. Dryuchko, O. Schefer, V. Galai, B. Boriak, R. Zakharchenko, D. Pleshkan

**Abstract.** Information on alkaline coordination nitrates of rare-earth elements of the cerium subgroup - precursors of promising modern multifunctional materials - on the conditions of their formation and existence, the nature of the chemical bond, the composition, structure, shape of the Ln coordination polyhedra, the type of ligand coordination, and the existence of isotopic series in stoichiometry are generalized. composition, structure, characteristic properties. The data obtained (as primary information) is the basis for the detection, identification, and control of the phase state of processing objects in the preparatory stages, the choice of criteria for the compatibility of the components in the formation of single-layer and layered nanostructured oxide composite systems of lanthanides and transition elements for general purposes, with catalytic and photocatalytic activity, coatings self-cleaning with hydrophilic properties; development of various combined methods for their activation and identification of technological functional dependencies; controlled modification of the properties of the obtained target products. To increase the photocatalytic activity of coating samples based on highly dispersed anatase  $\text{TiO}_2$ , a methodology for chemical modification of oxidation centers in their surface layer with heat treatment in contact with thermolysis products of alkaline coordination lanthanide nitrate melts is proposed. An effective test photocatalytic destruction of organic substrates vapors has been discovered using ethanol as an example. Effective activation of the functioning of functional units in the composition of self-adjusting air purification complexes using new photocatalytically active three-layer perovskite-like oxide materials  $\text{M}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ( $M = \text{Li, Na, K; Ln = La, Nd}$ ) has been proven. The variability of such methods for creating and modifying the characteristics of polyfunctional coatings is determined by the number and individual properties of representatives of the natural series of lanthanides, alkali metals of the periodic system, the peculiarities of their cooperative behavior in the preparatory technological stages, conditions and methods of activation of formation processes, the nature of the substrate, and other factors.

**Keywords:** alkaline coordination lanthanide nitrates, formation conditions, crystal structure of compounds, characteristic properties, transformations with physical activation, modification of characteristics of titanate composite systems, adaptive control systems.