НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

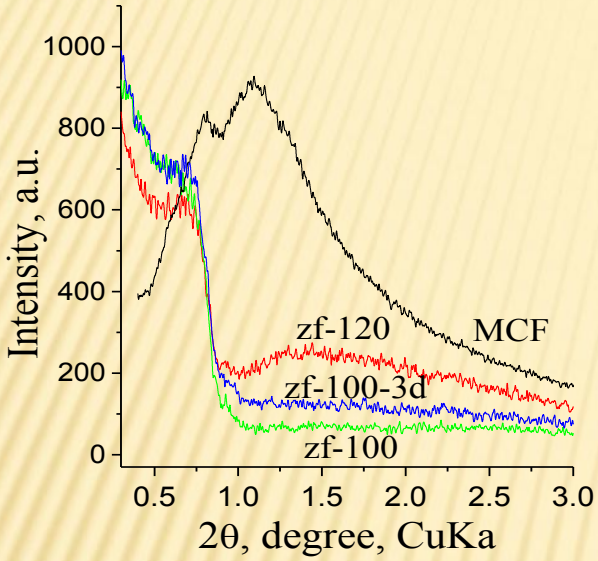
ІНСТИТУТ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ ІМ. Л.В. ПИСАРЖЕВСЬКОГО
НАН УКРАЇНИ

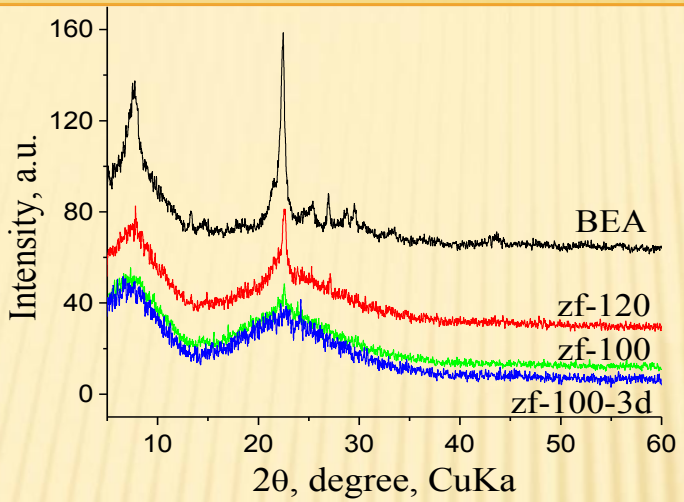
СТВОРЕННЯ НОВИХ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ЦЕОЛІТНИХ ТА БІНАРНИХ ВУГЛЕЦЬВМІСНИХ СИСТЕМ РІЗНОГО ФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

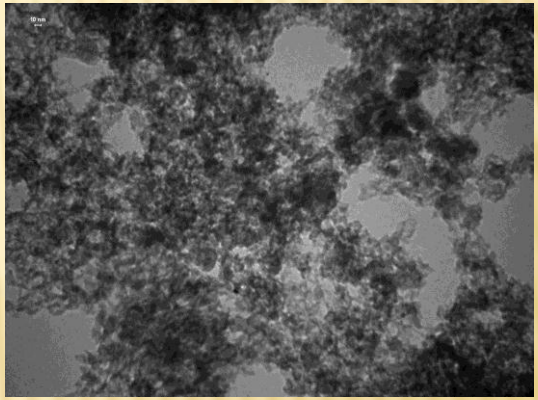
1. ЩЕРБАНЬ Наталія Дмитрівна – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України
2. ФІЛОНЕНКО Світлана Миколаївна – кандидат хімічних наук, науковий співробітник Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України

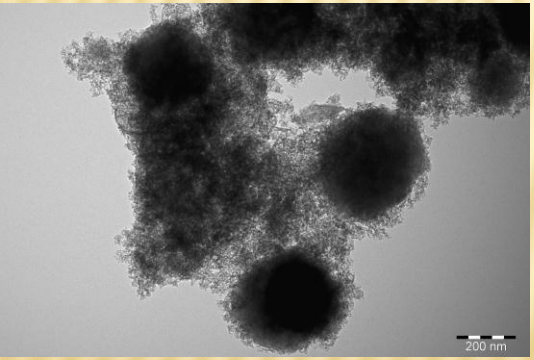
Київ – 2018

Бітемплатний синтез мікро-мезопористих матеріалів у кислих середовищах





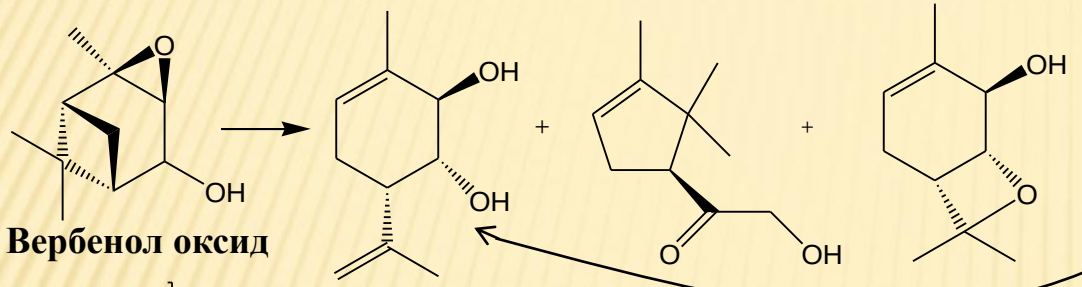




Зразок	$V_{мікро}$, $см^3/г$	$D_{мікро}$, нм	$V_{мезо}$, $см^3/г$	$S_{мезо}$, $м^2/г$	$D_{мезо}$, нм	S_{BET}, $м^2/г$	$V_{заг.}$, $см^3/г$
zf-100	0.13	0.91	1.11	190	52.0	490	1.24
zf-120	0.15	0.86	1.33	330	22.0	690	1.48
BEA	0.23	0.86	0.08	20	–	615	0.31

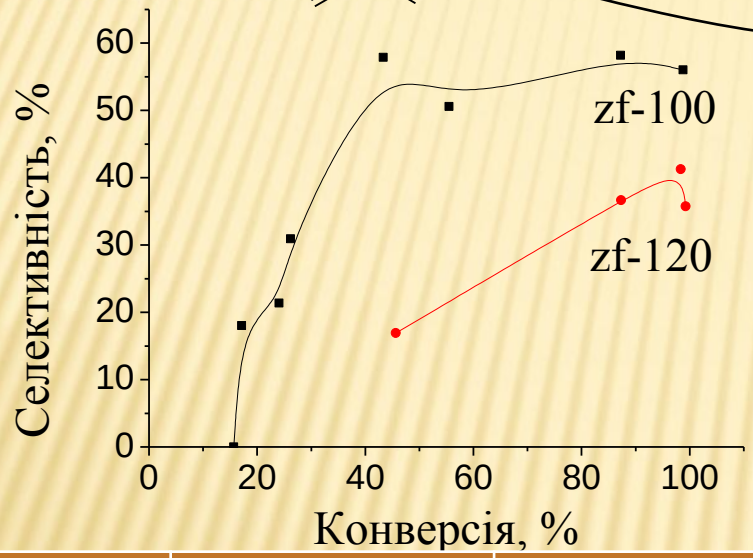
Зразок	Кислотні центри Бренстеда, μмоль/г				Кислотні центри Льюіса, μмоль/г			
	150°C	250°C	350°C	450°C	150°C	250°C	350°C	450°C
BEA	256	219	187	125	140	82	43	25
zf-100	50	30	15	0	80	35	15	0
zf-120	133	89	69	33	130	57	23	3

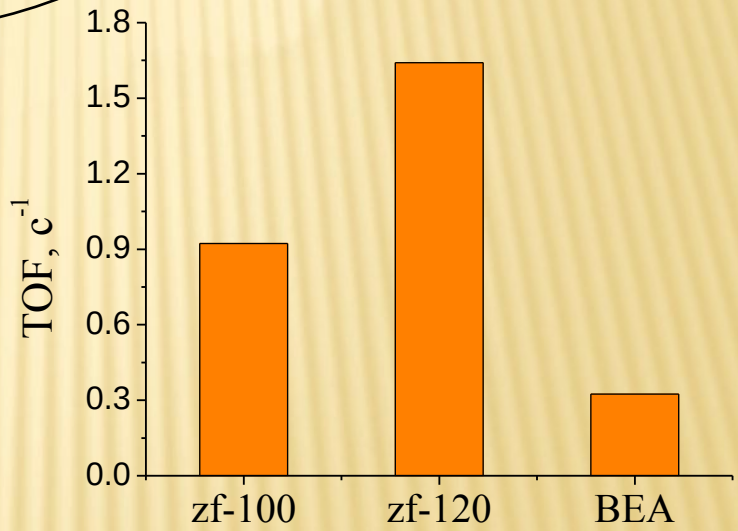
Каталітична активність мікро-мезопористих матеріалів в реакції ізомеризації вербенол оксиду



Вербенол оксид

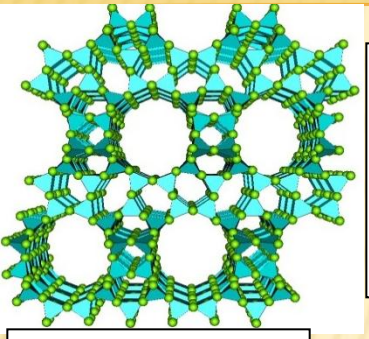
3-метил-6-(про-1-ен-2-іл) циклогекс-3-ен-1,2-діол)
<u>антипаркінсонна активність</u>





Зразок	Початкова швидкість (ммоль/хв/$г_{кат}$)	Конверсія через 60 хв (% мол), (через 180 хв (% мол))	Селективність по діолу при 50% (90%) конверсії (%)	Концентрація кислотних центрів, ммоль/г	TOF, c^{-1}
H-BEA-25	7,7	81 (100)	46 (46)	0,40	0,32
zf-120	25,9	100 (100)	16 (36)	0,26	1,64
zf-100	7,2	56 (99)	56 (56)	0,13	0,92

Бітемплатний синтез мікро-мезопористих матеріалів у лужних середовищах



BEA
Мікропори:
V = 0,236 см³/г
D = 0,56; 0,66 нм
Концентрація к.ц.
0,1-0,2 ммоль/г

РС BEA
1 SiO_2 : 0,65
TEAOH : 0,03
$Al(NO_3)_3$: 0,05
LiOH : 30 H_2O

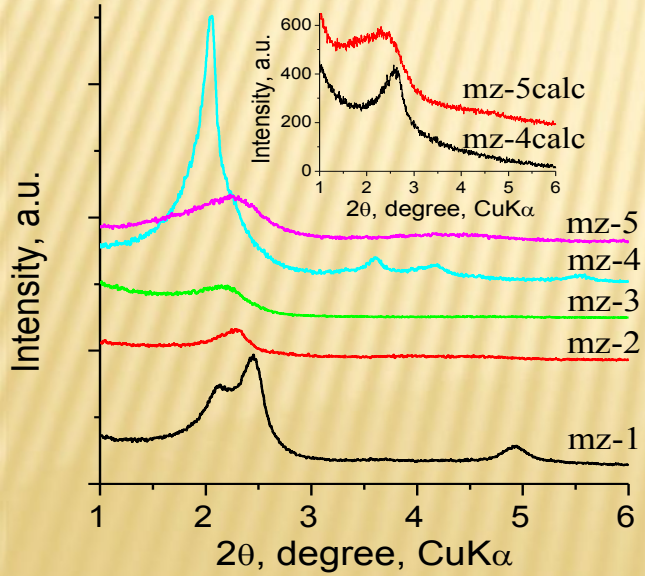
ГТ-обробка
100 -140 °С
1-2 доби

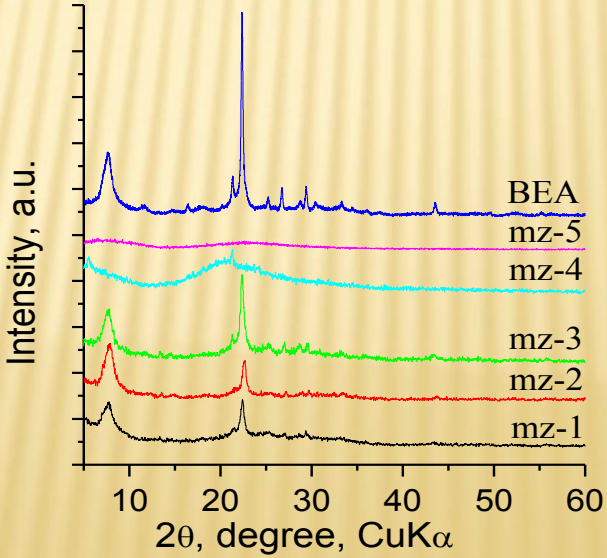
Золь BEA

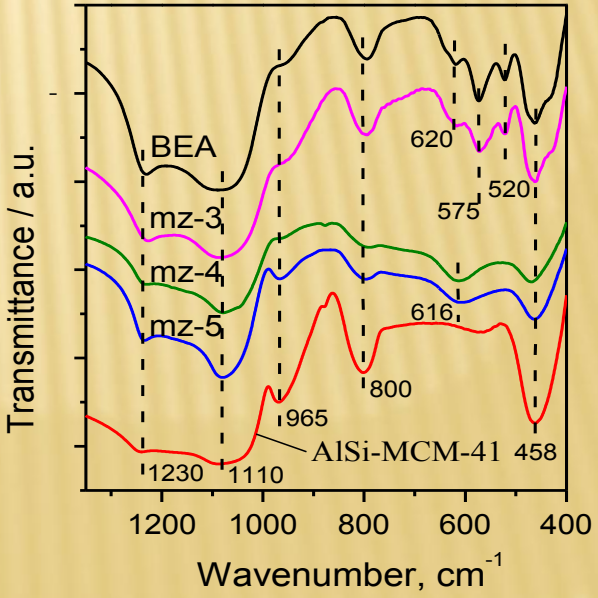
СТАВ
100 -130 °С,
3-5 діб

MZ
Мезопори:
V = 0,53-0,57 см³/г
D = 1,8-5,6 нм
S_{BET} = 650-970 м²/г
Мікропори:
V = 0,01-0,15 см³/г
D = 0,88 нм
Концентрація к.ц.
0,15 ммоль/г

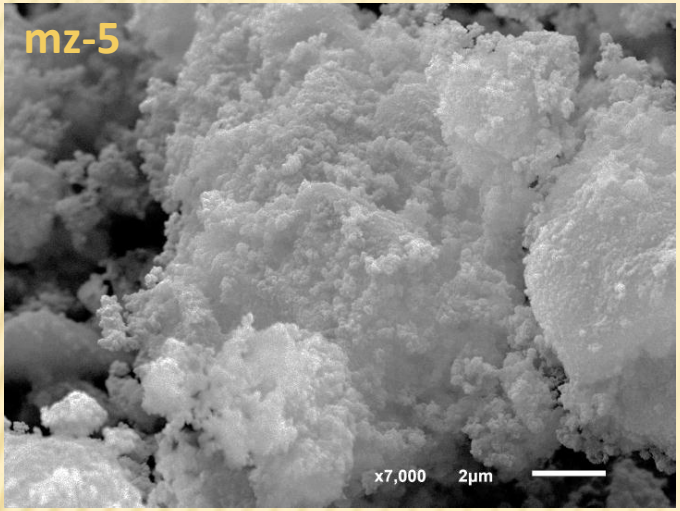
MCM-41
Мезопори:
V = 0,70 см³/г
D = 2,6 нм
S_{BET} = 620 м²/г

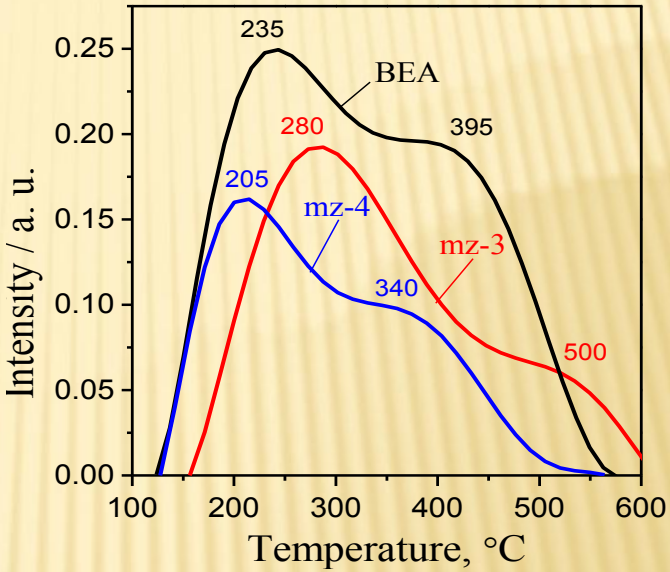


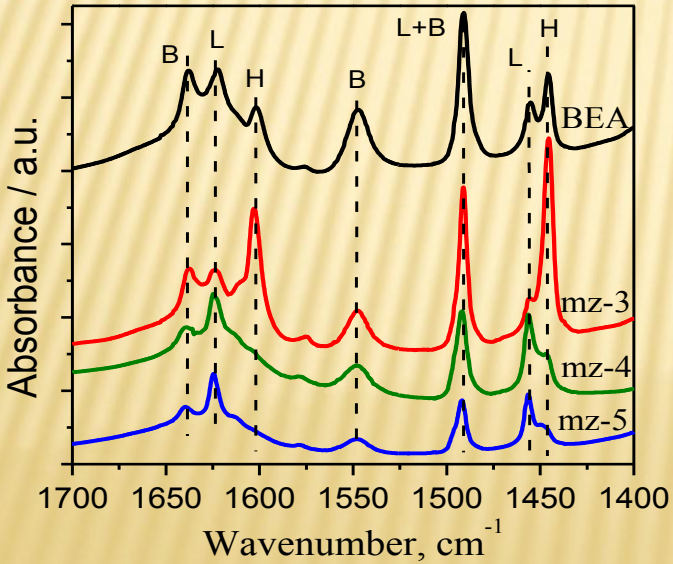


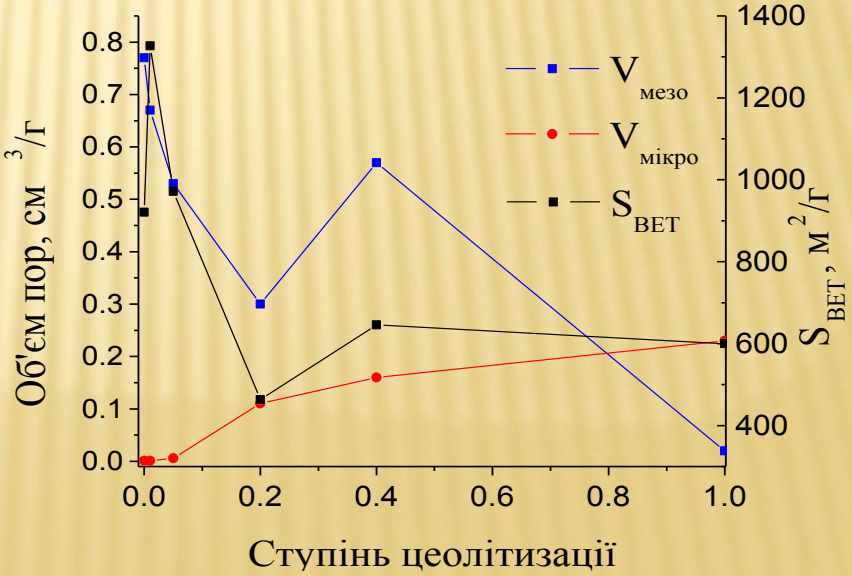


Бітемплатний синтез мікро-мезопористих матеріалів у лужних середовищах

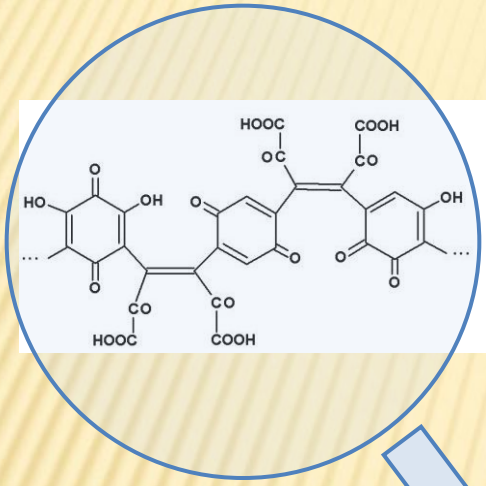




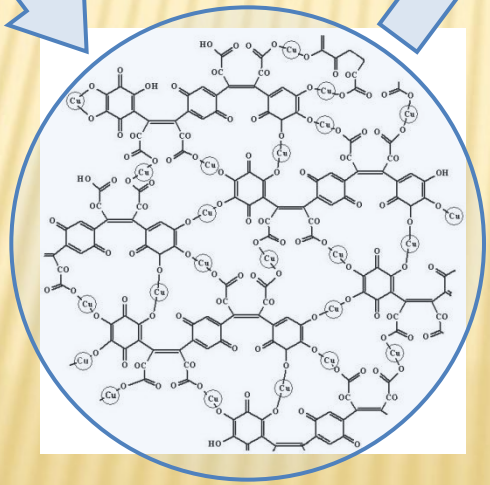




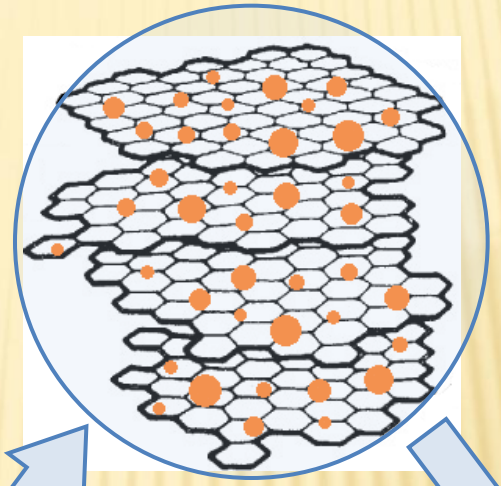
Одержання біметалічних наночастинок міді з благородними металами



Осадження гумінової кислоти при додаванні розчину $CuSO_4$ та промивання осаду за методом декантації

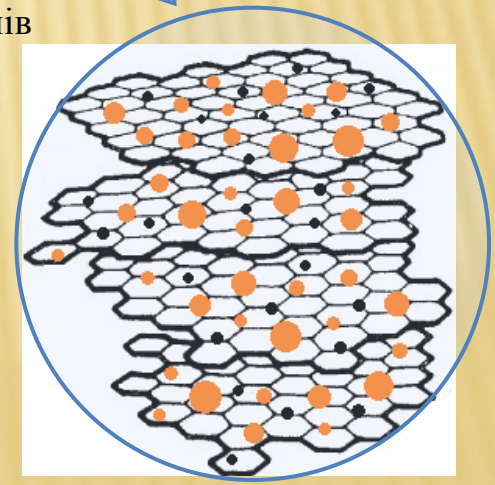


Піроліз осаду в атмосфері H_2 (Ar) при температурах 300 – 900 °C



Обробка порошку розчинами солей благородних металів (Ag, Au, Pd, Pt)

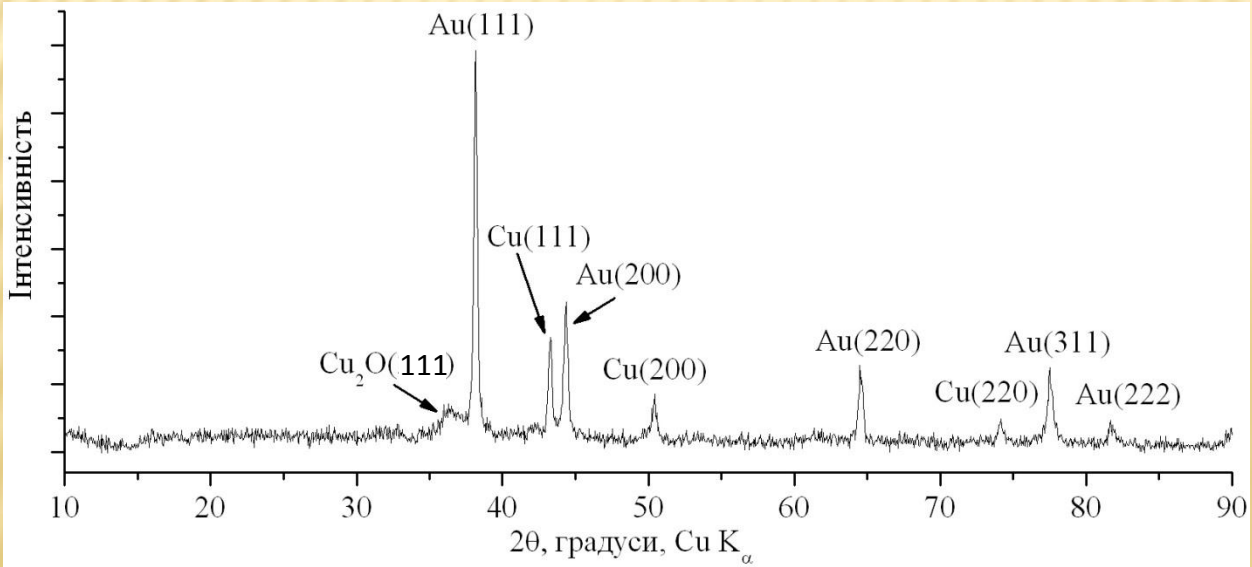
Промивання одержаного продукту



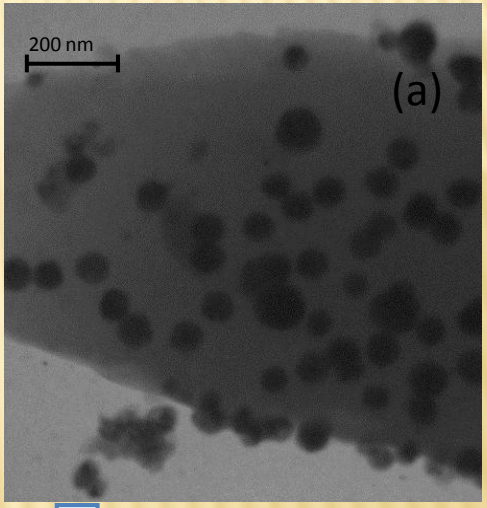
Склад та структура мідь-вуглецевих та біметалічних нанокомпозитів

Текстурні характеристики мідь-вуглецевих нанокомпозитів, одержаних в різних умовах

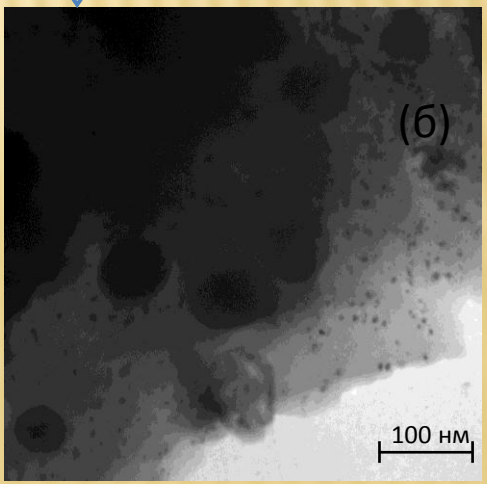
Зразок	$S_{БЕТ}$, $м^2/г$	V_{Σ}, $см^3/г$	$V_{мезо}$, $см^3/г$	$D_{мезо}$, нм	$V_{мікро}$, $см^3/г$	$D_{мікро}$, нм
$CuC-H_2-300$	95	0,15	0,14	4,02	0,009	0,58
$CuC-H_2-700$	262	0,12	0,02	-	0,10	0,56
CuC-Ar-500	26	0,01	-	-	0,01	0,62
CuAg-C	200	0,08	-	-	0,08	0,97



Дифрактограма біметалічного нанокомпозиту Cu/Au-C

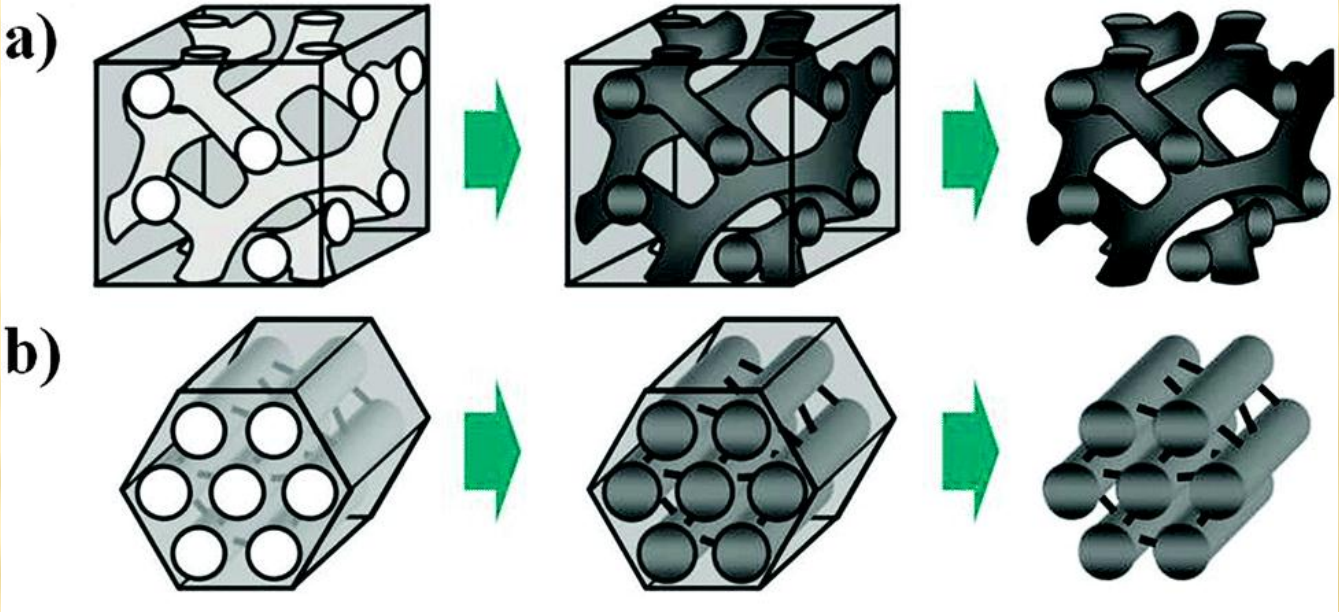


Обробка порошку розчинами солей благородних металів (Ag, Au, Pd, Pt)



ПЕМ мікрофотографії мідь-вуглецевого нанокомпозиту (а) та біметалічного нанокомпозиту Cu/Au-C (б)

Матричний синтез нанопористих матеріалів



Нанопориста матриця (екзотемплат, “hard template”)

Нанокомпозит (кремнезем/вуглець (нітрид вуглецю …))

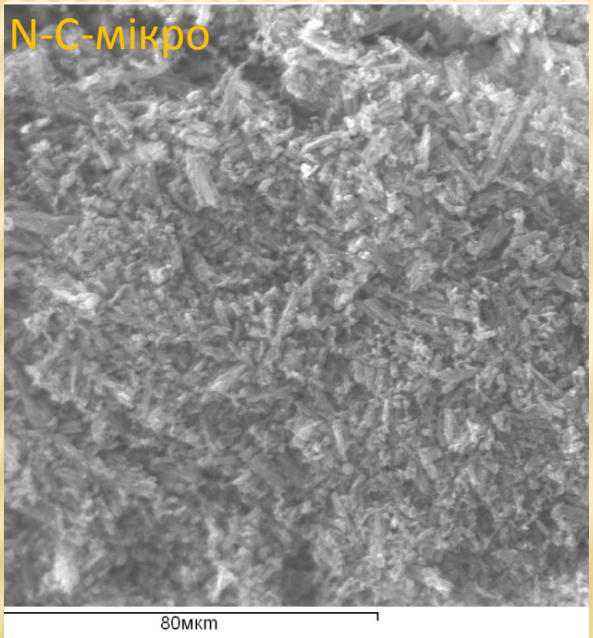
Нанопористий матеріал (вуглець (нітрид вуглецю …))

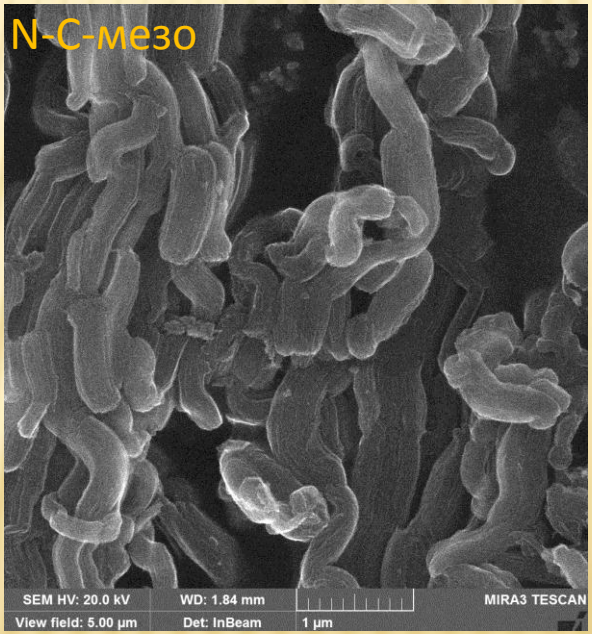
Азотвмісні вуглецеві нанопористі матеріали

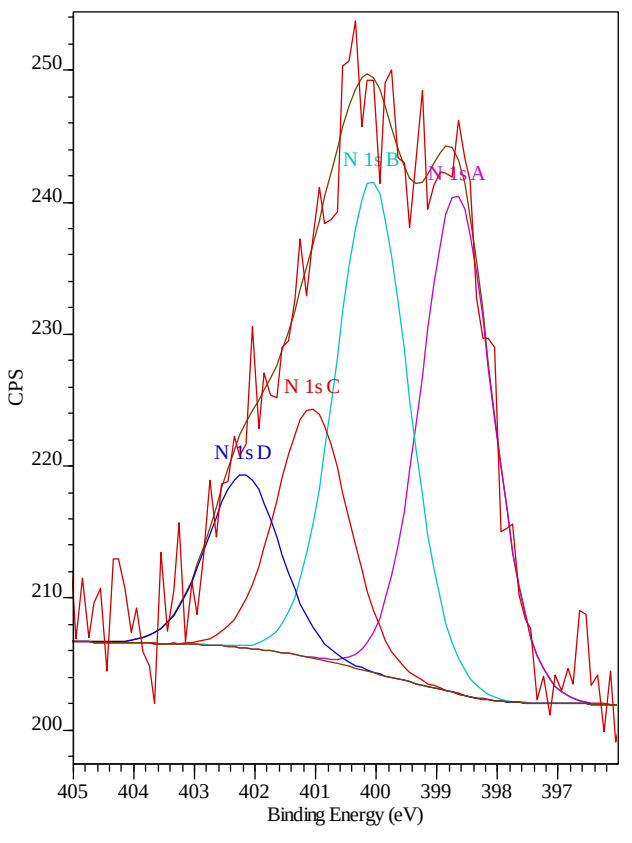
мікро/ мезопористий вуглець

+ меламін
950 ºС

мікро/ мезопористий основний N-вмісний вуглець

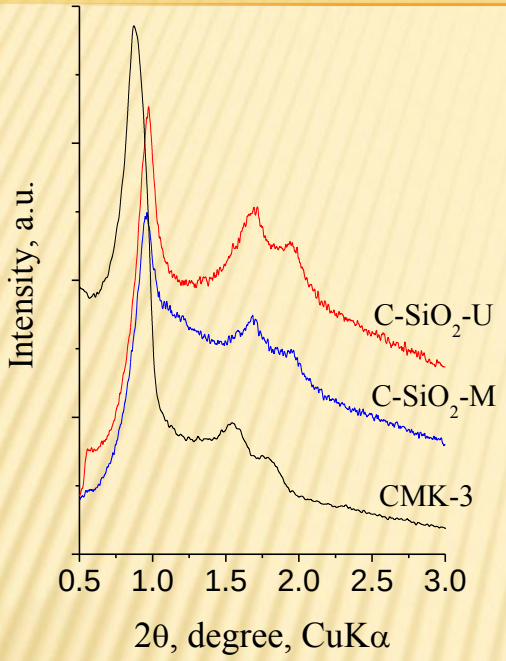


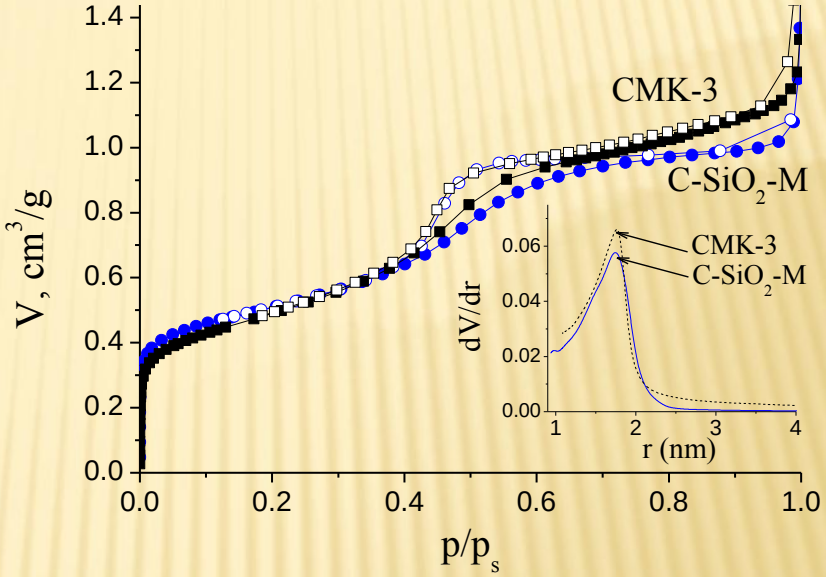


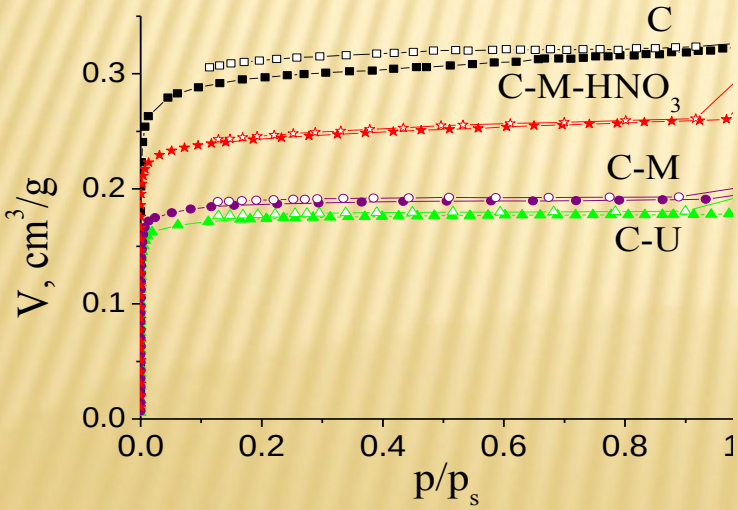


Піридин-N-оксид; четвертинний N; пірольний N; піридиновий N

Азотвмісні вуглецеві нанопористі матеріали





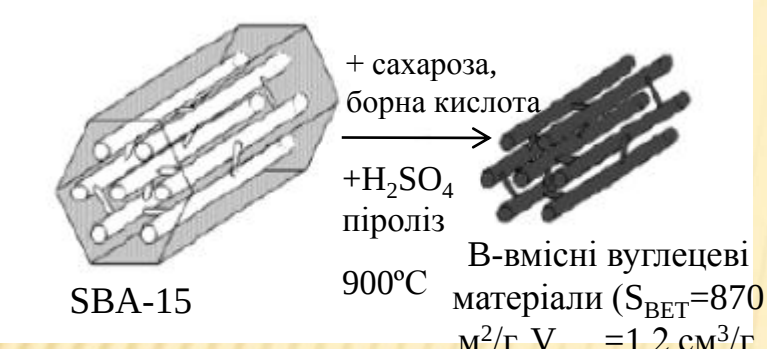


Гравіметрична C_g та міжфазна C_i ємність N-вмісних вуглецевих зразків

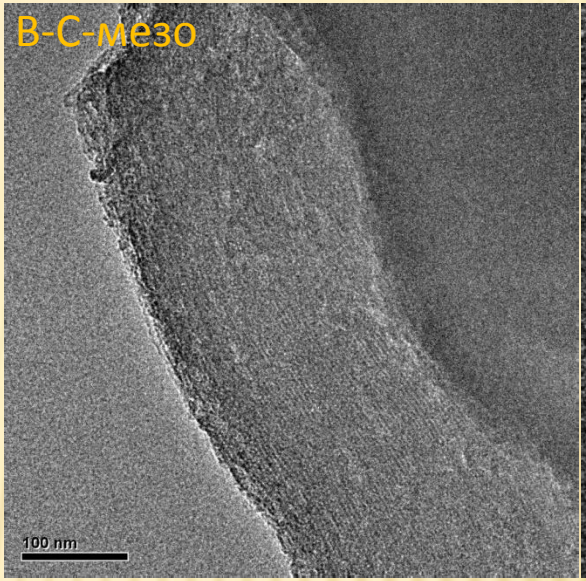
Зразок	C_g, Ф/г	C_i, Ф/м^2
C-M-HNO_3 (670 м^2/г)	150	0,22
C-SiO_2-M (1190 м^2/г)	120	0,1

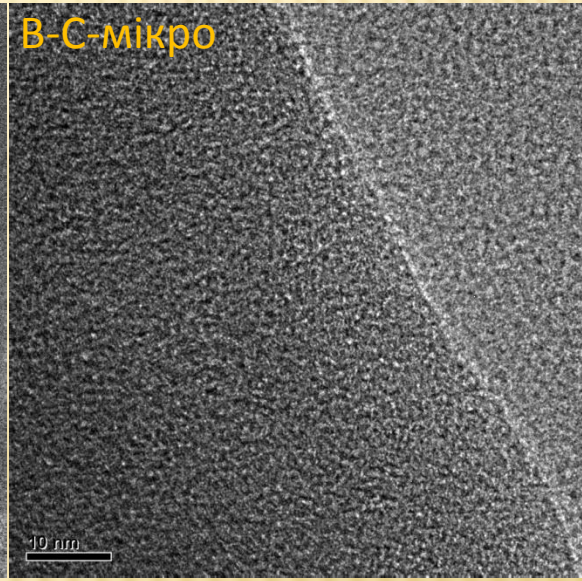
Підвищена адсорбція вуглекислого газу порівняно з вуглецевими зразками, що не містять азоту

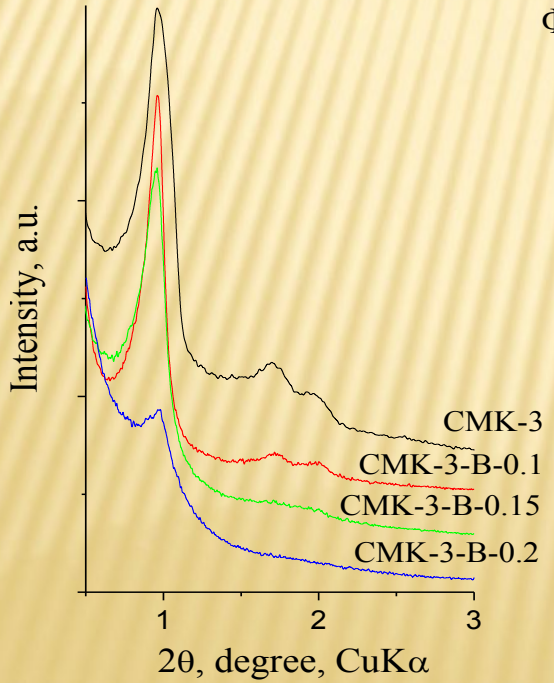
Борвмісні вуглецеві нанопористі матеріали

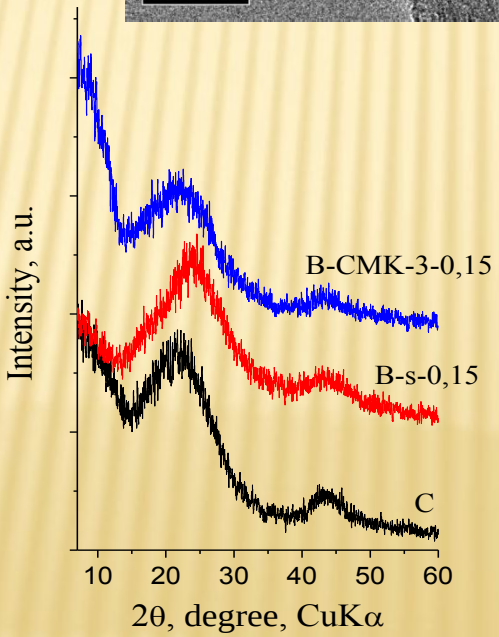


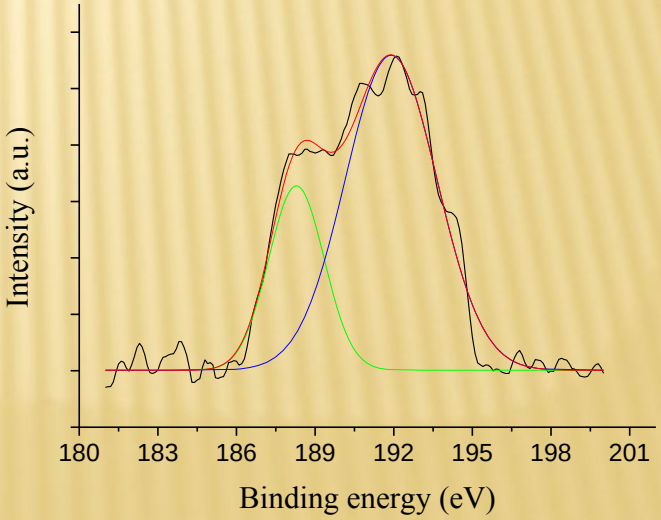
B-вмісні вуглецеві матеріали (S_{BET}=870 м^2/г, $V_{мезо}$=1,2 см^3/г, ємність до 0,36 Ф/м^2)





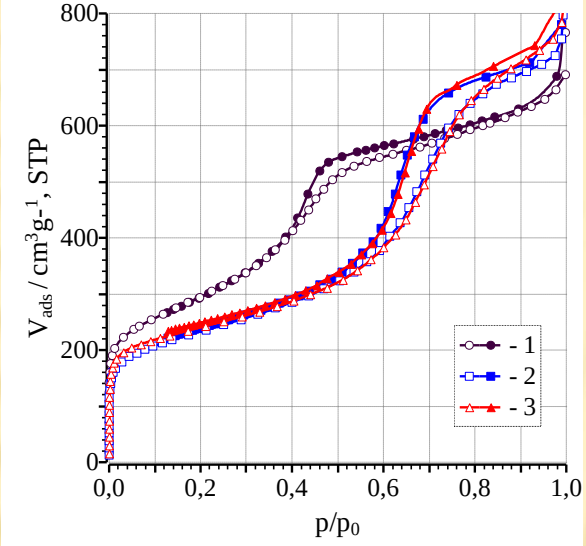


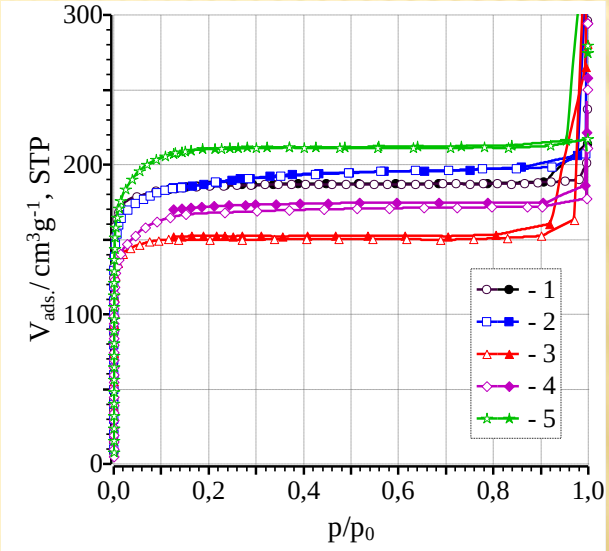


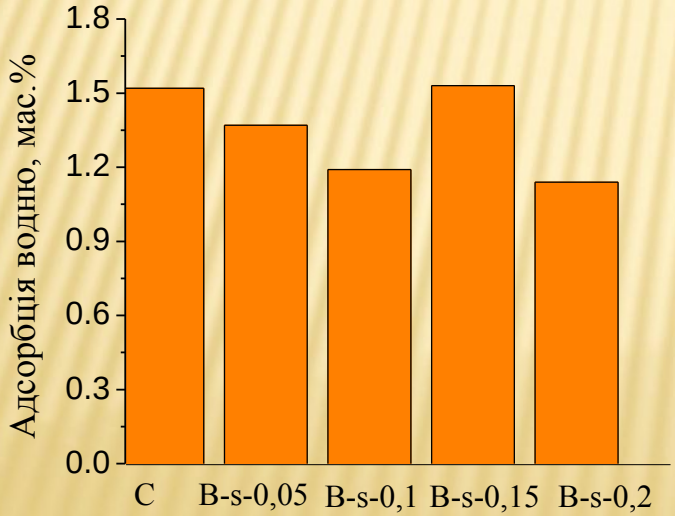


B-C; B-O

Борвмісні вуглецеві нанопористі матеріали



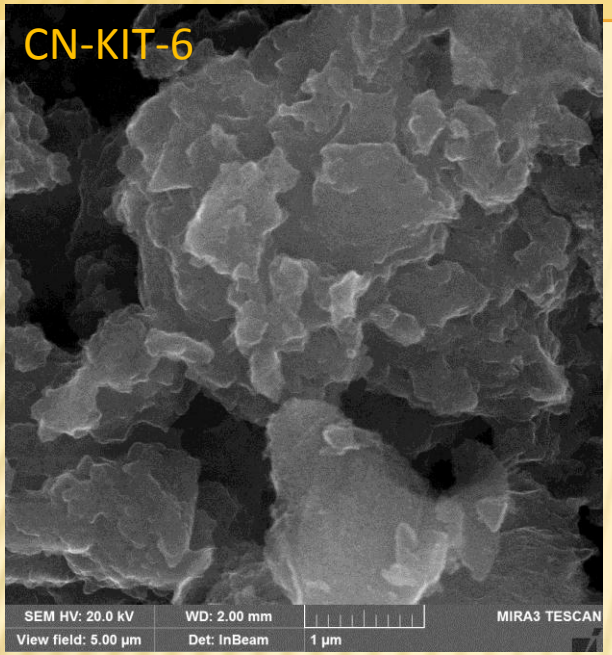


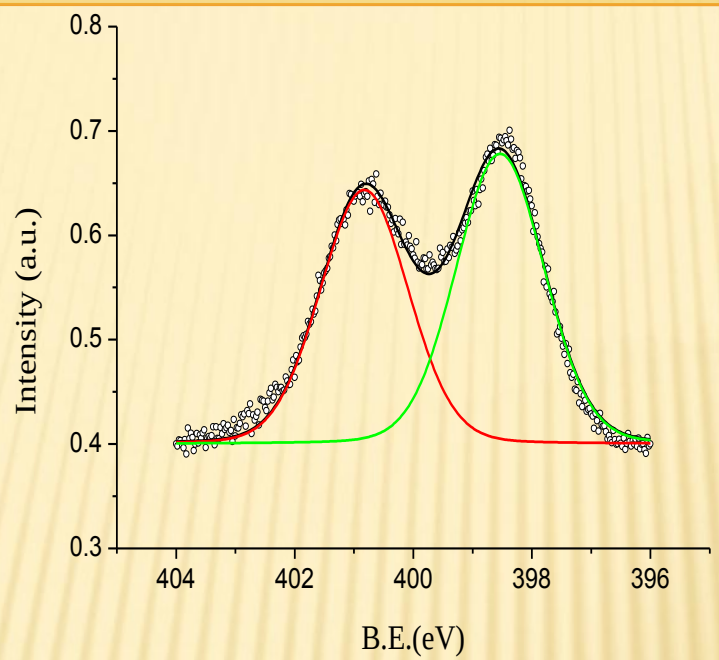


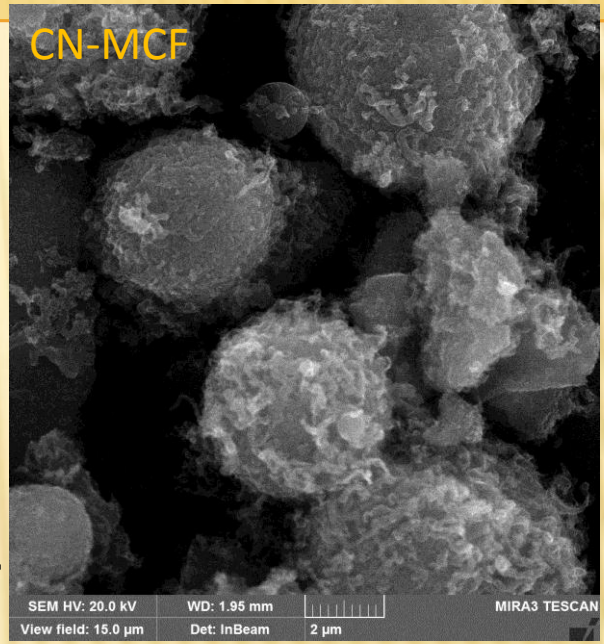
Гравіметрична C_g та міжфазна C_i ємність борвмісних нанопористих вуглецевих зразків

Зразок (S_{BET}, м²/г)	C_g, Ф/г	C_i, Ф/м²
s-B-0.2 (827)	~300	0.36
СМК-3-B-0.2 (873)	~160	0.18

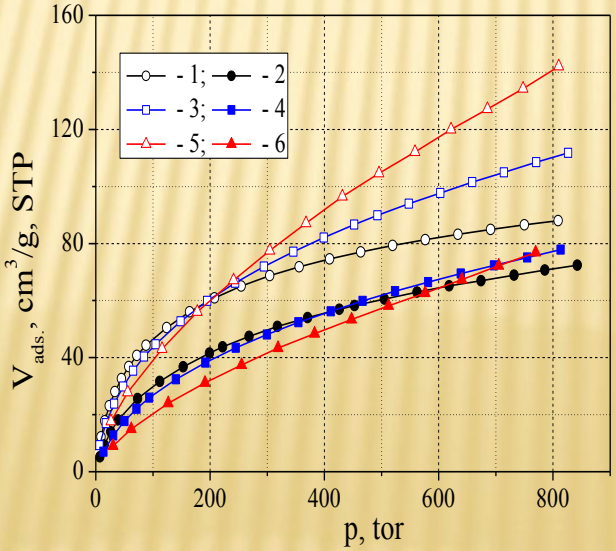
Нестехіометричний мезопористий нітрид вуглецю

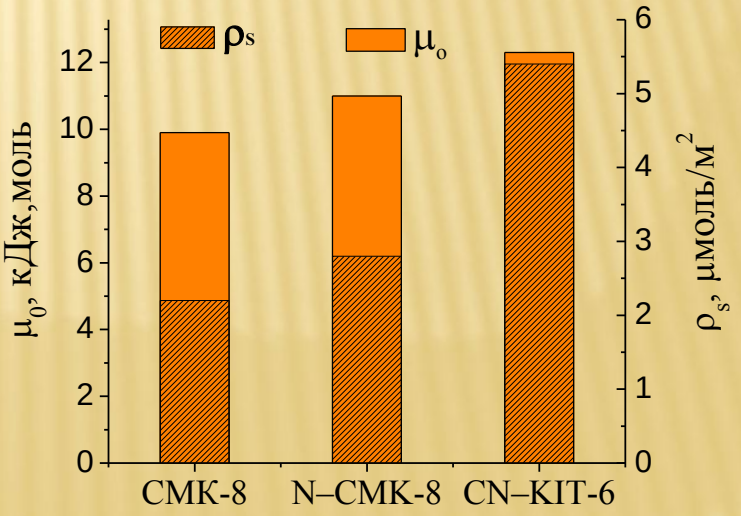






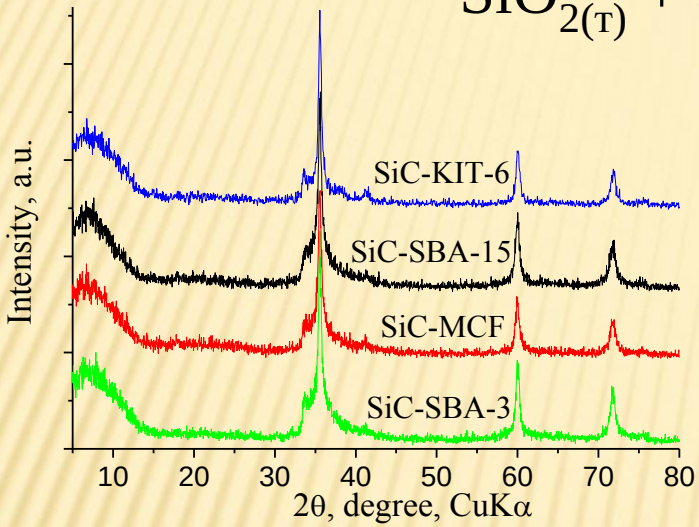
N-вмісний вуглець:
0,6 мас.% азоту.
Нестехіометричний нітрид вуглецю:
13,7 мас.% азоту
C/N=6

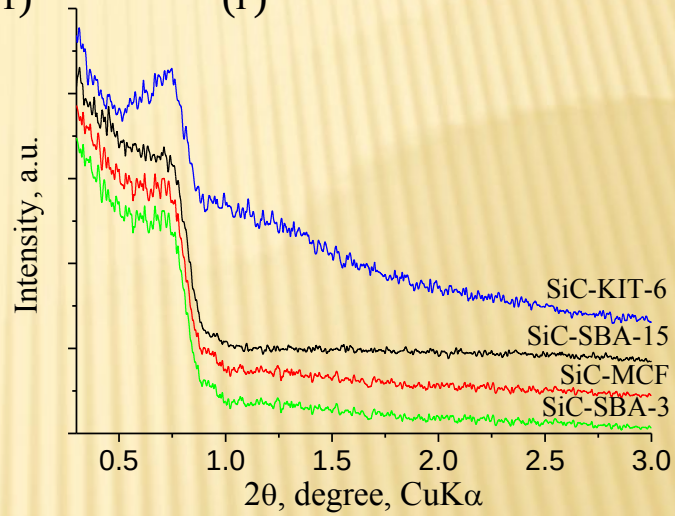


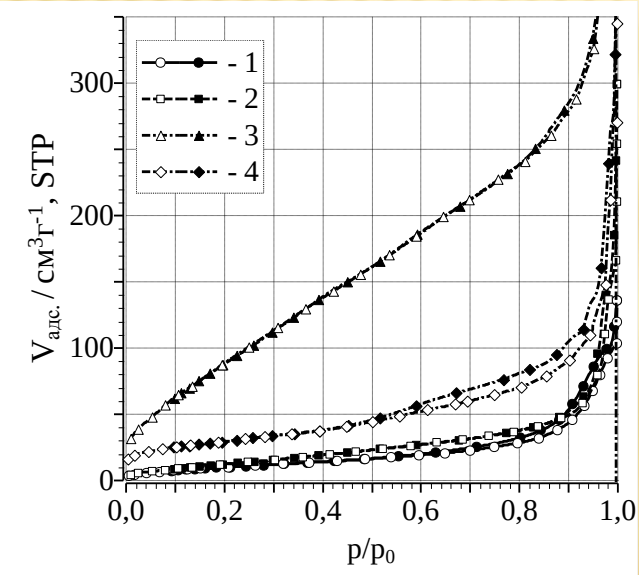


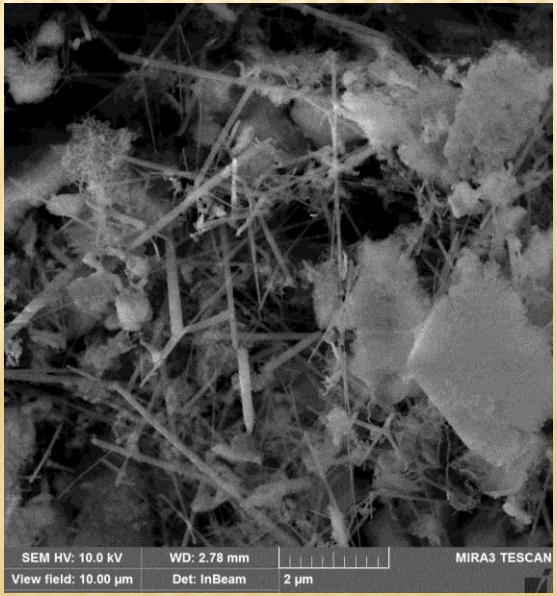
Пористий карбід кремнію

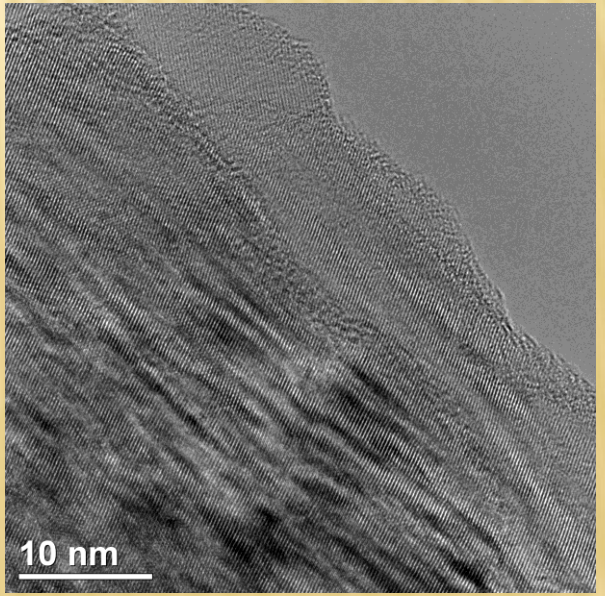
$$SiO_{2(т)} + 3C_{(т)} \rightarrow SiC_{(т)} + 2CO_{(г)}$$



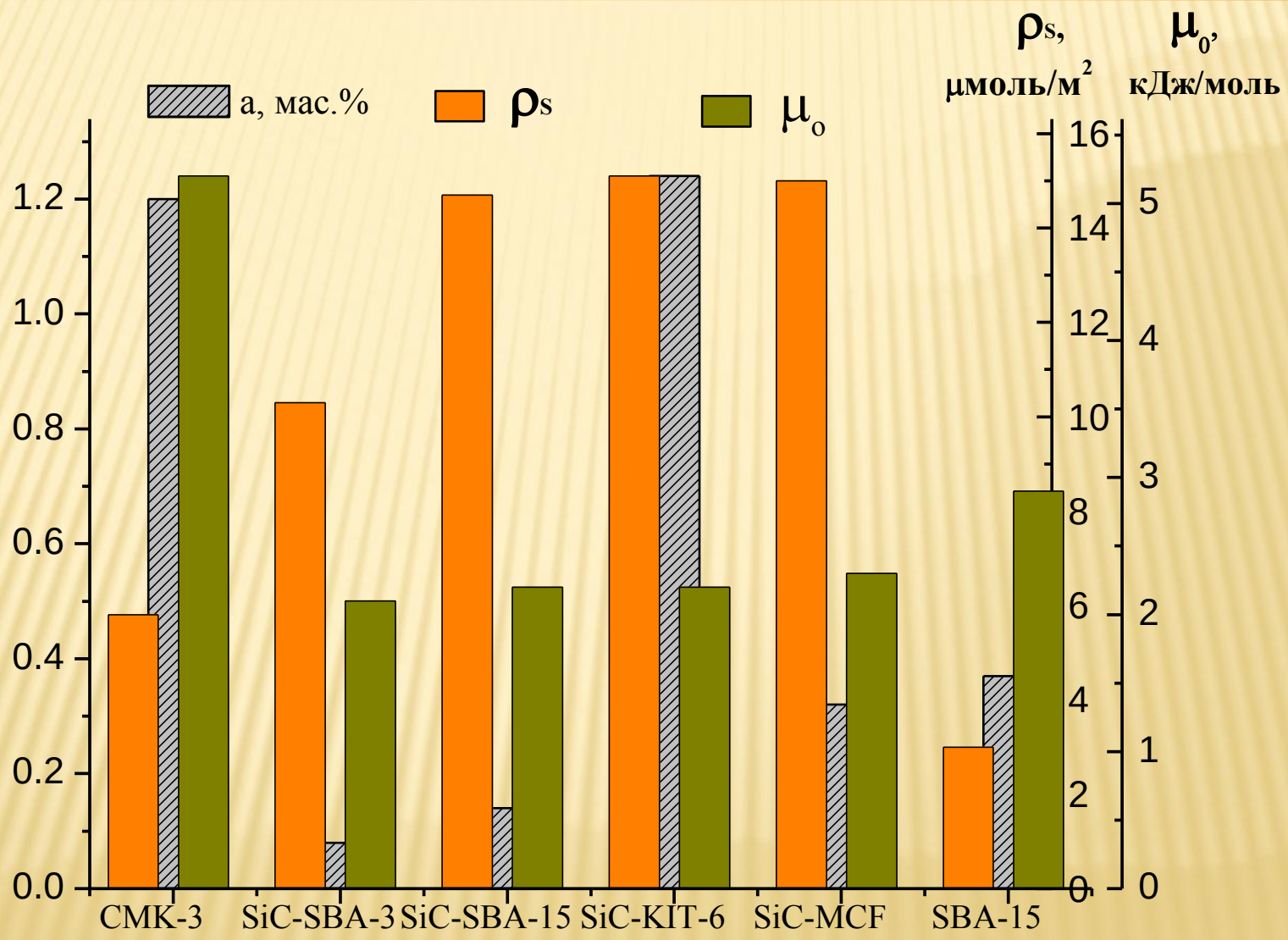








Пористий карбід кремнію

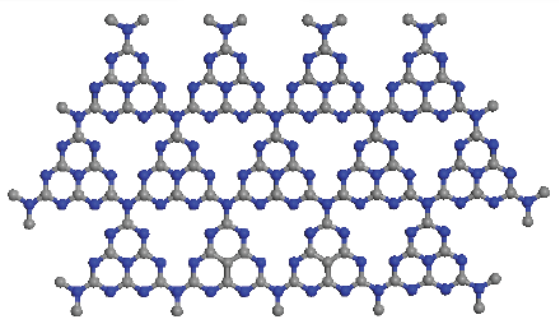


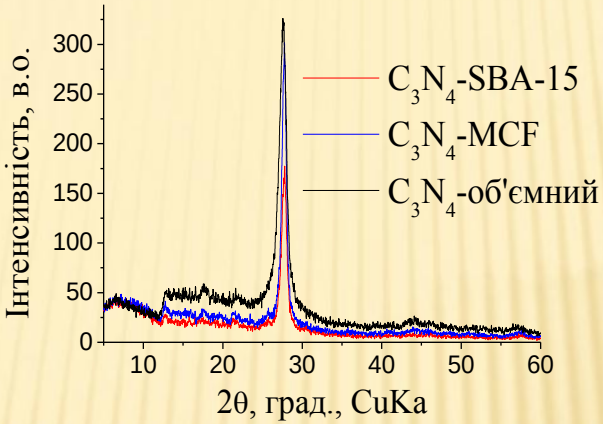
Підвищена питома адсорбція водню

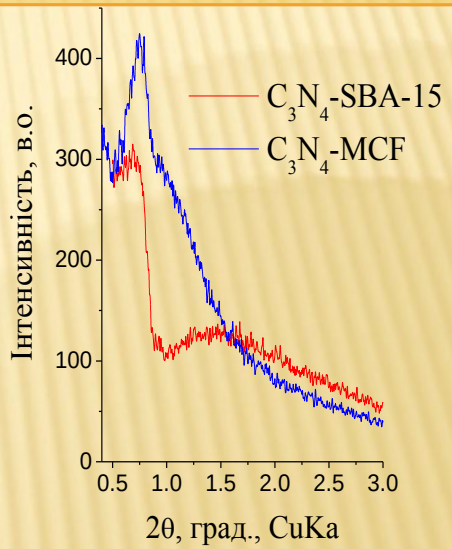
Пористий графітоподібний нітрид вуглецю

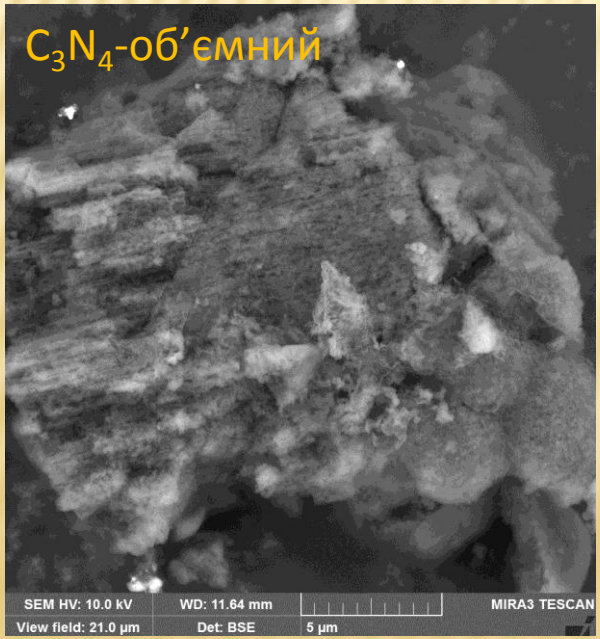
Матричний піроліз меламіну в SBA-15 та MCF

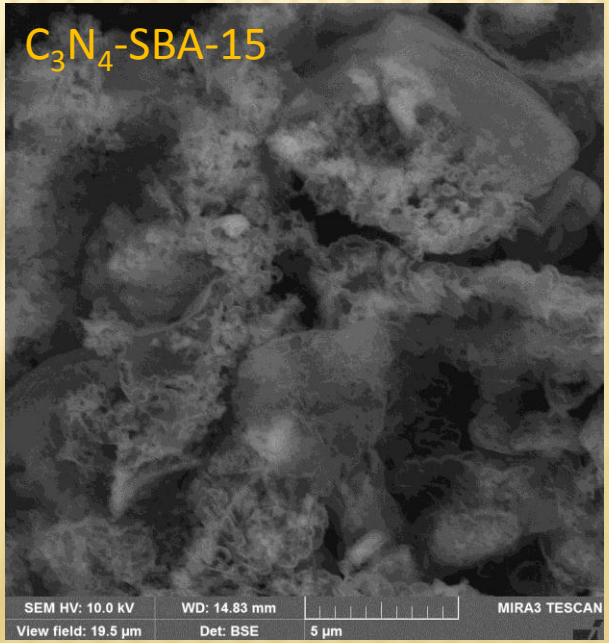
Графітоподібний нітрид вуглецю C_3N_4

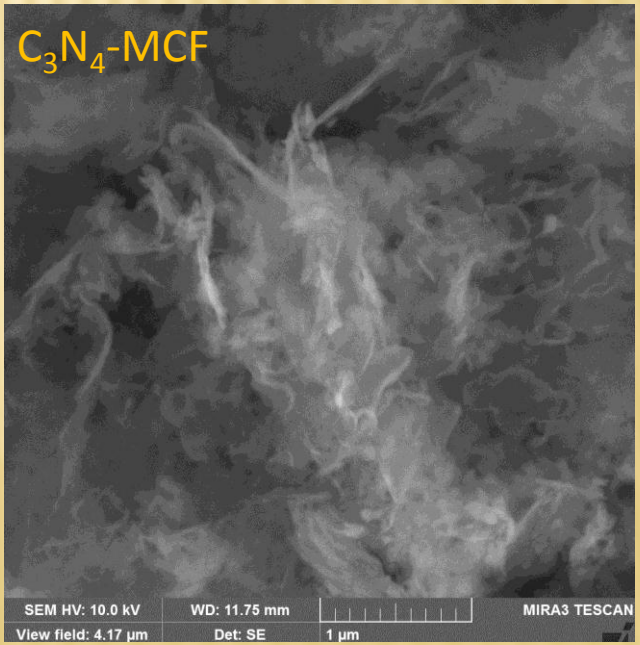




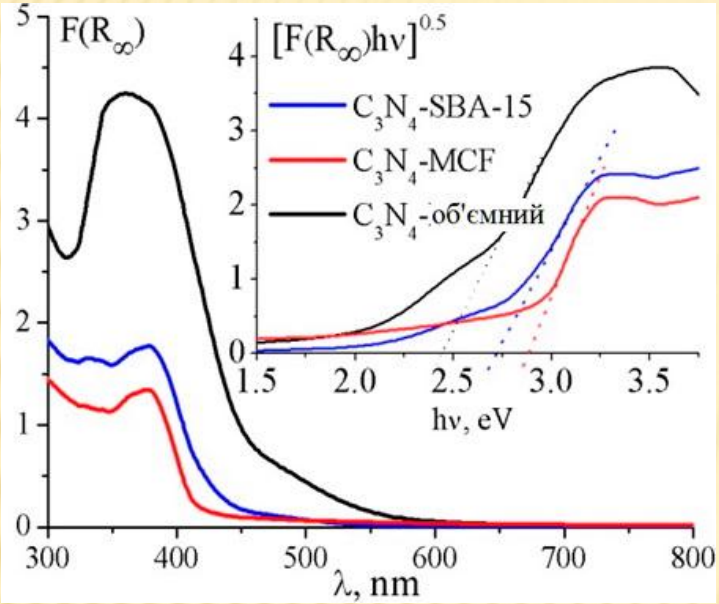


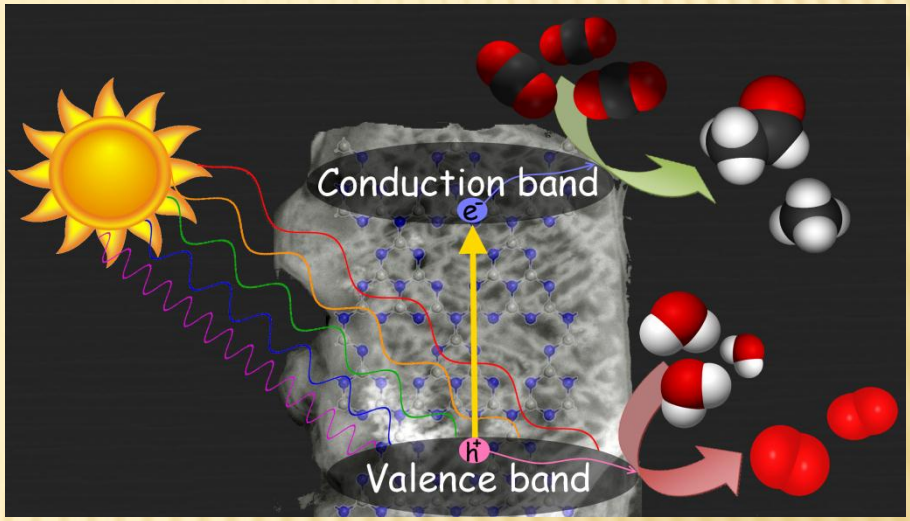




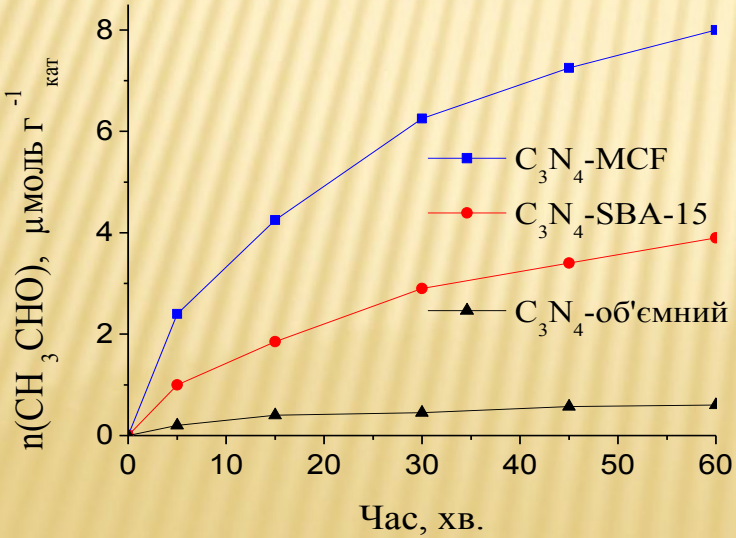


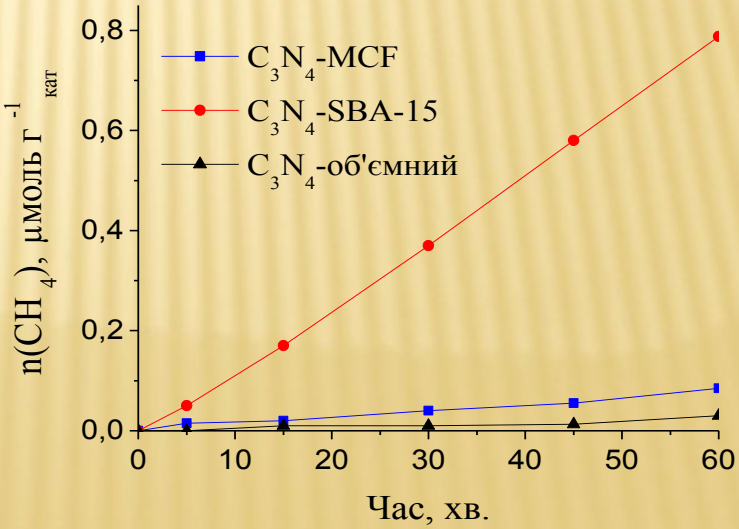
Пористий графітоподібний нітрид вуглецю



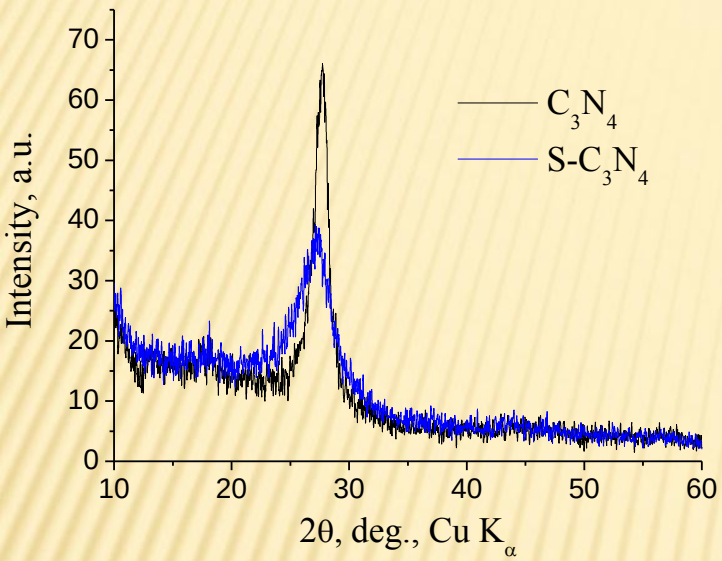


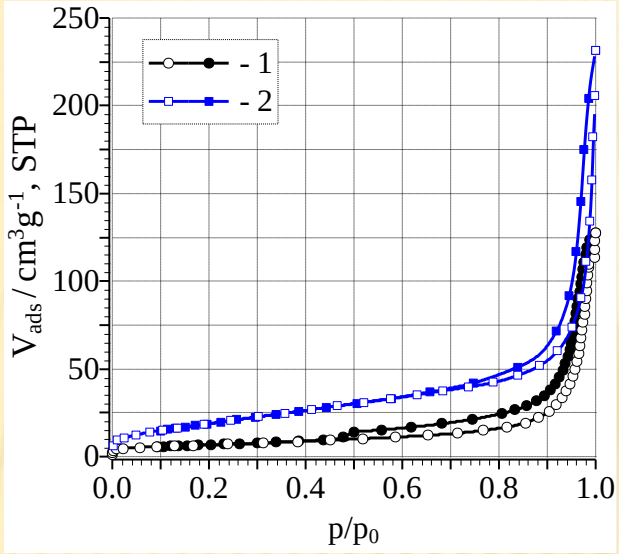
Фотокаталітичне відновлення CO_2

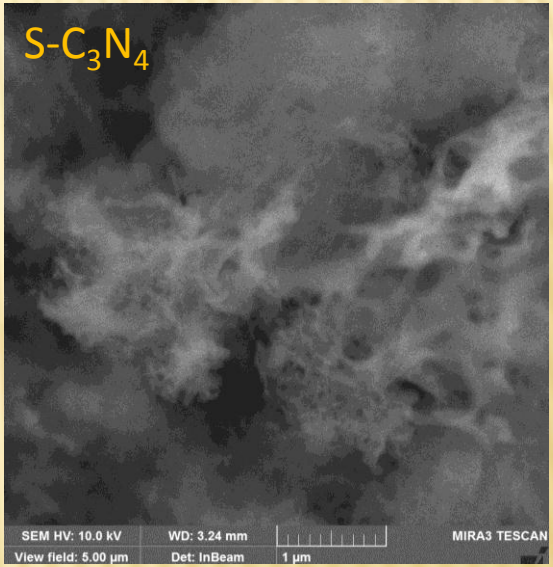


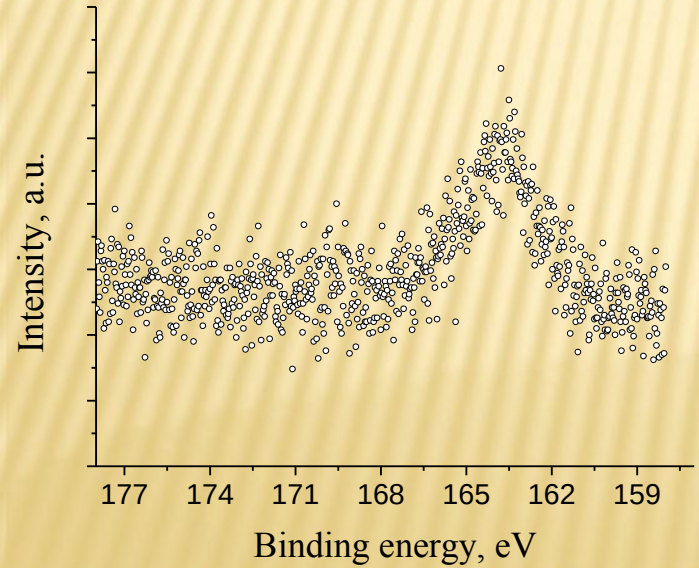


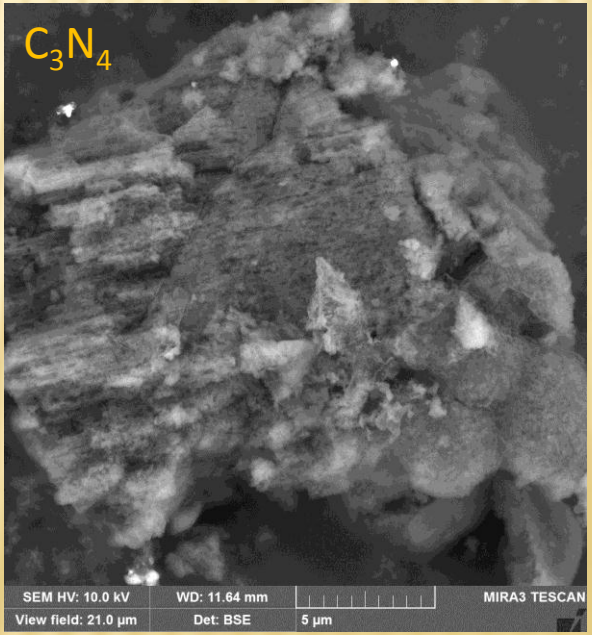
Пористий графітоподібний нітрид вуглецю, допований сіркою

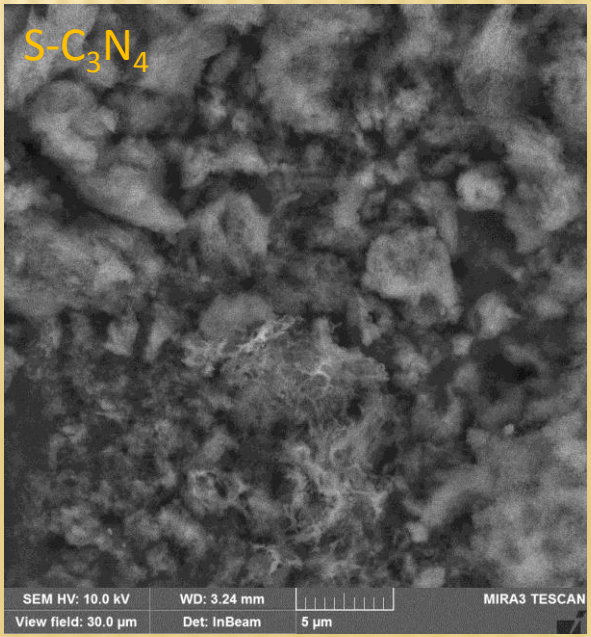






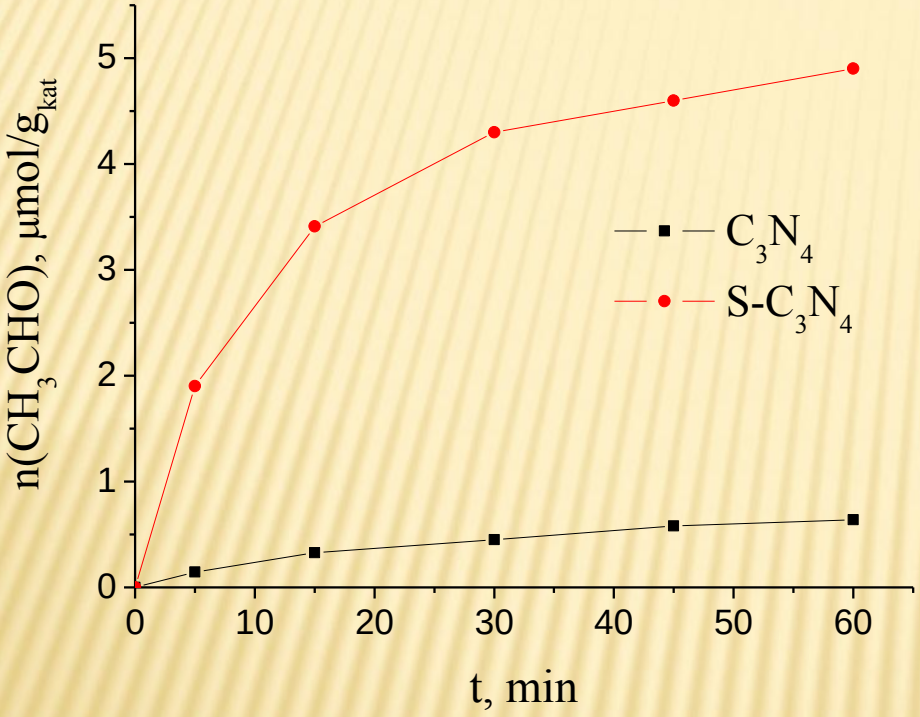


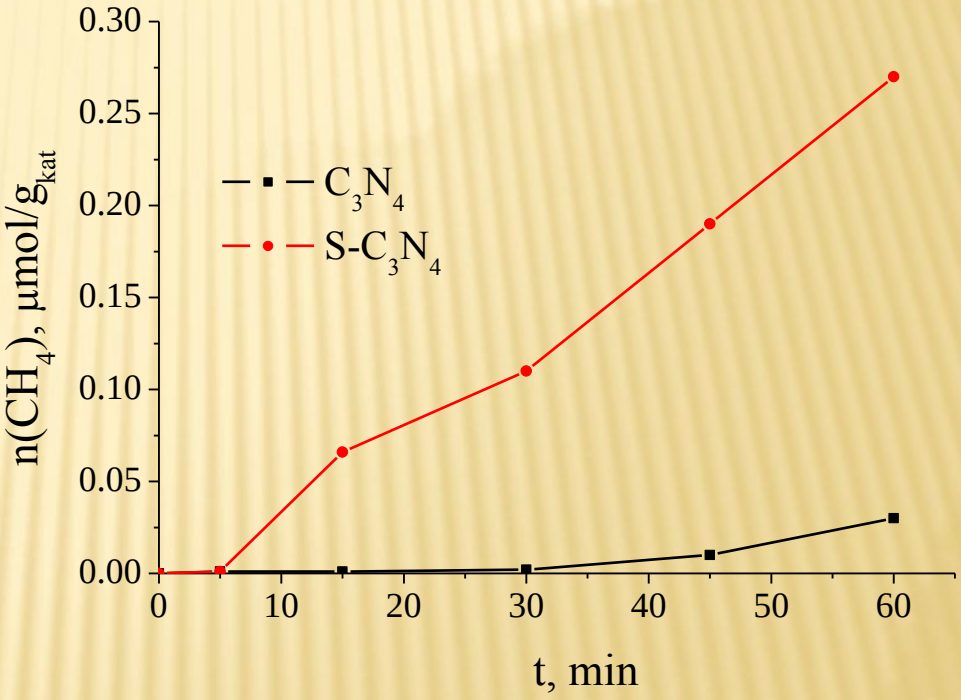




Пористий графітоподібний нітрид вуглецю, допований сіркою

Фотокаталітичне відновлення CO_2





Підвищення фотокаталітичної активності $S\text{-}C_3N_4$ в 10 разів порівняно з недопованим нітридом вуглецю

Висновки

В роботі розвинуто наукові підходи щодо створення високоактивних наноструктурованих каталізаторів, в тому числі фотокаталізаторів, для промислових процесів, тонкого органічного синтезу, фармації та захисту навколишнього середовища, а саме: синтезу сполук з антипаркінсонною активністю; конверсії вуглекислого газу в цінні органічні продукти (метан, оцтовий альдегід), високоефективні адсорбенти (водню, вуглекислого газу) та матеріали для суперконденсаторів шляхом цілеспрямованого регулювання структур, пористості, кислотно-основних властивостей та функціональних характеристик цеолітних та бінарних вуглецьвмісних систем.