



БЕЛОРУССКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

ЖУРНАЛ
БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА

ХИМИЯ

JOURNAL
OF THE BELARUSIAN STATE UNIVERSITY

CHEMISTRY

Издается с января 1969 г.
(до 2017 г. – под названием «Вестник БГУ.
Серия 2, Химия. Биология. География»)

Выходит один раз в полугодие

2

2025

МИНСК
БГУ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор	ИВАШКЕВИЧ О. А. – доктор химических наук, академик НАН Беларуси; главный научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь. E-mail: ivashkevicho@bsu.by
Заместитель главного редактора	СВИРИДОВ Д. В. – доктор химических наук, член-корреспондент НАН Беларуси; декан химического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь. E-mail: sviridov@bsu.by
Ответственный секретарь	РАГОЙЖА Е. Г. – кандидат химических наук; доцент кафедры аналитической химии химического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь. E-mail: kateragoyja@yandex.by

Агабеков В. Е.	Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
Бильдюкевич А. В.	Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
Кокорин А.	Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия.
Кулак А. И.	Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
Левчик С.	Научно-исследовательский центр компании «Израэл кэмикл лимитэд – индастриэл про-дактс», Крев-Кёр, США.
Пармон В.	Сибирское отделение Российской академии наук, Новосибирск, Россия.
Рогач А.	Городской университет Гонконга, Гонконг, Китай.

EDITORIAL BOARD

Editor-in-chief	IVASHKEVICH O. A. , doctor of science (chemistry), academician of the National Academy of Sciences of Belarus; chief researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems, Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus. E-mail: ivashkevicho@bsu.by
Deputy editor-in-chief	SVIRIDOV D. V. , doctor of science (chemistry), corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus; dean of the faculty of chemistry, Belarusian State University, Minsk, Belarus. E-mail: sviridov@bsu.by
Executive secretary	RAGOYJA E. G. , PhD (chemistry); associate professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry, Belarusian State University, Minsk, Belarus. E-mail: kateragoyja@yandex.by

Agabekov V. E.	Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
Bildyukevich A. V.	Institute of Physical and Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
Kokorin A.	Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.
Kulak A. I.	Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
Levchik S.	Research Centre of Israel Chemicals Limited – Industrial Products, Creve Coeur, USA.
Parmon V.	Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia.
Rogach A.	City University of Hong Kong, Hong Kong, China.

УДК 544.576, 628.315

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ РЕГУЛЯТОРА pH НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСПЕРСИЙ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ОЧИСТКЕ ВОДЫ

А. В. ЗЫГМАНТ¹⁾, Т. А. САВИЦКАЯ¹⁾, Д. Д. ГРИНШПАН¹⁾

¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Аннотация. Методом лазерной дифракции исследовано влияние различных регуляторов pH и способов их введения на физико-химические характеристики дисперсий гидроксида алюминия, образовавшихся из алюминий-содержащих коагулянтов при очистке воды. Выявлено, что при одностадийном введении регуляторов pH скорость седиментации коагуляционных агрегатов увеличилась в ряду $\text{KHCO}_3 - \text{NaOH} - \text{NaClO}$ от $3,0 \cdot 10^{-3}$ до $5,7 \cdot 10^{-3}$ м/с. Переход к трехстадийному введению в случае с NaOH вызвал повышение скорости седиментации коагуляционных агрегатов в 1,5 раза, в случае с KHCO_3 – ее снижение в 2,1 раза. Коагуляционные агрегаты, сформировавшиеся

Образец цитирования:

Зыгмант АВ, Савицкая ТА, Гриншпан ДД. Влияние состава и способа введения регулятора pH на физико-химические характеристики дисперсий гидроксида алюминия, образующихся при очистке воды. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2025;2:3–11.
EDN: KENAJK

For citation:

Zyhmant AV, Savitskaya TA, Hrynshpan DD. Influence of composition and method of introduction of the pH regulator on the physico-chemical properties of aluminium hydroxide dispersions formed during water treatment. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2025;2:3–11. Russian.
EDN: KENAJK

Авторы:

Алеся Владимировна Зыгмант – кандидат химических наук; старший научный сотрудник лаборатории растворов целлюлозы и продуктов их переработки.

Татьяна Александровна Савицкая – доктор химических наук, профессор; ведущий научный сотрудник лаборатории растворов целлюлозы и продуктов их переработки.

Дмитрий Давидович Гриншпан – доктор химических наук, профессор; заведующий лабораторией растворов целлюлозы и продуктов их переработки.

Authors:

Alesia V. Zyhmant, PhD (chemistry), senior researcher at the laboratory of cellulose solutions and products of their treatment.
alesiazyhmant@gmail.com

<https://orcid.org/0009-0002-4922-5203>

Tatsiana A. Savitskaya, doctor of science (chemistry), full professor; leading researcher at the laboratory of cellulose solutions and products of their treatment.

savitskayata@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0003-4151-3614>

Dzmitry D. Hrynshpan, doctor of science (chemistry), full professor; head of the laboratory of cellulose solutions and products of their treatment.

grinshpan@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0001-8937-3396>

в присутствии NaClO, являются наименее чувствительными к способу введения регуляторов pH. Показано, что переход к трехстадийному введению регуляторов pH увеличил скорость роста коагуляционных агрегатов. Полученные результаты открывают возможность упрощения и удешевления процесса очистки воды.

Ключевые слова: коагуляция; регулятор pH; сульфат алюминия; дисперсии гидроксида алюминия; седиментация; фрактальная размерность.

INFLUENCE OF COMPOSITION AND METHOD OF INTRODUCTION OF THE pH REGULATOR ON THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF ALUMINIUM HYDROXIDE DISPERSIONS FORMED DURING WATER TREATMENT

A. V. ZYHMANT^a, T. A. SAVITSKAYA^a, D. D. HRYNSHPAN^a

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leningradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: A. V. Zyhmant (alesiazhyhmant@gmail.com)

Abstract. The laser diffraction method was used to study the influence of the various pH regulators and their introduction methods on the physico-chemical properties of aluminium hydroxide dispersions formed from aluminium-containing coagulants during water treatment. It was found that by a one-stage introduction of pH regulators the sedimentation rate of coagulation aggregates increased in the $\text{KHCO}_3 - \text{NaOH} - \text{NaClO}$ series from $3.0 \cdot 10^{-3}$ to $5.7 \cdot 10^{-3}$ m/s. Transition to a three-stage introduction in the case of NaOH causes an increase in the sedimentation rate of coagulation aggregates by 1.5 times while in the case of KHCO_3 it decreased by 2.1 times. Coagulation aggregates formed in the presence of NaClO are the least sensitive to the introduction method of pH regulators. It is shown that the transition to three-stage introduction of pH regulators increased the growth rate of coagulation aggregates. The obtained results open the possibility of simplifying and reducing the cost of water treatment process.

Keywords: coagulation; pH regulator; aluminium sulfate; aluminium hydroxide dispersions; sedimentation; fractal dimension.

Введение

Гидролизующиеся соли алюминия широко используются в качестве коагулянтов для очистки воды. Они эффективны при удалении нерастворимых частиц неорганической природы, а также многих органических веществ [1]. При добавлении коагулянтов в форме солей металлов в очищаемую воду они диссоциируют с образованием ионов металлов, которые сразу же подвергаются гидролизу и частичной поликонденсации с формированием положительно заряженных гидроксокомплексов металлов [2]. В растворах полигидроксохлоридов алюминия обнаружены мооядерные комплексы (Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})^{4-}$), димеры ($[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$), тримеры ($[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$), октамеры ($[\text{Al}_8\text{O}_4(\text{OH})_{20}(\text{H}_2\text{O})_x]^{4+}$), тридекамеры ($[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$) и поликатионы, содержащие более 13 атомов алюминия ($[\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{18+}$) [3]. По величине молекулярной массы и скорости взаимодействия комплексов алюминия с ферроном (8-гидрокси-7-иод-5-хинолинсульфоновая кислота) [4] выделяют следующие группы гидроксокомплексов алюминия: группу комплексов типа Al_a (мооядерные комплексы, такие как Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})^{4-}$); группу полиядерных комплексов типа Al_b ; группу полиядерных комплексов с молекулярной массой более 3 кДа и гидроксид алюминия в коллоидном виде типа Al_c [5]. После протекания гидролиза и полимеризации происходят осаждение аморфного $\text{Al}(\text{OH})_3$ и агрегация коллоидных частиц с образованием флокул [6].

Одним из важнейших факторов, влияющих на ход коагуляции, является уровень pH очищаемой воды. Величина pH оказывает значительное воздействие на процесс отделения примесей в целом и на эффективность коагуляции и способность агрегатов к фильтрации в частности [7]. Известно, что pH влияет на состав комплексов алюминия, участвующих в процессе коагуляции, а также на поверхностный заряд осаждающихся частиц [8]. Авторы исследования [9] установили, что содержание низкомолекулярных комплексов типа Al_a резко снижается при повышении уровня pH с 4 до 6, остается неизменно низким при уровне pH от 6 до 7 и резко возрастает только при увеличении уровня pH с 7 до 9. Комплексы со средней

молекулярной массой типа Al_b , преобладают при уровне pH от 5,0 до 7,5, при понижении и повышении уровня pH их содержание уменьшается. Содержание коллоидной фракции Al_c является относительно устойчивым при уровне pH от 4 до 9 и определяется видом коагулянта.

Действие гидролизующихся коагулянтов на загрязнители обычно описывается в рамках таких основных механизмов, как нейтрализация отрицательного заряда коллоидных частиц примесей катионными продуктами гидролиза коагулянтов и включение частиц примесей в седиментирующие агрегаты гидроксида алюминия (механизм захвата) [10]. Значение pH влияет и на механизм протекания коагуляции. В исследовании [11] показано, что в кислой среде преобладает коагуляция за счет нейтрализации заряда частиц, при этом повышение уровня pH ускоряет коагуляцию. Данный факт связан со значительной подавленностью гидролиза Al^{3+} при низких значениях pH, что препятствует эффективной нейтрализации заряда [7]. При уровне pH выше 7 коагуляция протекает не только за счет механизма нейтрализации заряда, но и за счет захвата частиц дисперсной фазы образующимися частицами гидроксида алюминия. Авторы работы [11] высказали предположение о том, что конечный уровень pH, при котором происходит формирование агрегатов, более значительно влияет на коагуляцию, чем исходный уровень pH, при котором начинается гидролиз коагулянта. Ученые, выполнившие исследование [12], показали, что предварительный гидролиз полигидроксохлоридов алюминия в присутствии гидроксида натрия снизил эффективность коагуляции по механизму нейтрализации заряда частиц, однако он не оказал существенного воздействия на коагуляцию по механизму захвата и предварительный гидролиз коагулянта.

Следует отметить, что исследователи проанализировали влияние pH среды на структуру коагуляционных агрегатов. В работе [13] на примере суспензии каолина и гуминовых соединений показано, что агрегаты, образовавшиеся в кислой среде, обладали большей прочностью и способностью к восстановлению после разрушения, но характеризовались более низкой скоростью роста, меньшим размером и более рыхлой структурой по сравнению с агрегатами, сформировавшимися при уровне pH более 6 независимо от вида используемого коагулянта.

Значение pH оказывает влияние на поверхностный заряд коагуляционных агрегатов и способность к удалению примесей различной природы. Удаление неорганических частиц каолина, создающих мутность, происходит наиболее эффективно в нейтральной и слабощелочной областях pH [14]. Водоросли, клетки цианобактерий и гуминовые соединения удаляются лучше в слабокислом диапазоне pH.

Небольшая часть работ посвящена изучению влияния химического состава регуляторов pH на гидролиз, коагуляцию и очистку воды гидролизующимися коагулянтами. Например, в результате проведения исследования [15] установлено различное воздействие $NaOH$, KOH , $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$ на кинетику протекания гидролиза Al^{3+} . Установлено, что $Ca(OH)_2$ наиболее эффективно ускоряет гидролиз за счет присутствия OH^- и дополнительного протекания реакции между $Ca(OH)_2$ и $Al(OH)^{4-}$.

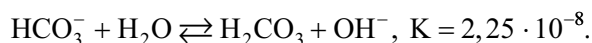
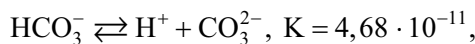
При обработке вод гидролизующимися коагулянтами важна буферная емкость среды. Если значение буферной емкости будет небольшим, то введение гидролизующейся соли вызовет существенное снижение уровня pH среды. Возможно достижение значения pH ниже уровня, при котором происходит осаждение гидроксида алюминия, причем коагуляция по механизму захвата будет затруднена. Присутствие гидрокарбонат-ионов, сульфатов и хлоридов не оказывает значительного влияния на диапазон pH, в котором происходит осаждение, но оно может влиять на способность гидроксида к образованию агрегатов и их быстрому осаждению [10].

Несмотря на большой объем исследований о воздействии значения pH на различные аспекты очистки воды гидролизующимися коагулянтами, литературные данные о влиянии природы регулятора pH и присутствия различных ионов на гидролиз и коагуляцию являются немногочисленными и недостаточно системными. Цель настоящей работы – установление влияния природы регулятора pH и способа его введения на такие физико-химические характеристики коагуляционных агрегатов, определяющие эффективность удаления загрязнителей при очистке воды, как дисперсный состав, плотность, структура и скорость седиментации.

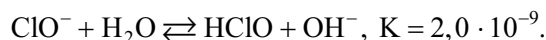
Материалы и методы исследования

Объектом исследования стал наиболее широко применяемый при очистке поверхностных и сточных вод коагулянт – сульфат алюминия с формулой $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ (*Sigma-Aldrich*, Германия), где $n = 14, \dots, 18$ и содержание основного вещества в пересчете на Al_2O_3 составило $(17 \pm 2) \%$. Для изучения физико-химических характеристик коагуляционных агрегатов использовали водный раствор сульфата алюминия, содержащий 71 мг основного вещества в пересчете на Al_2O_3 и 9 ммоль/дм³ (526 мг/дм³) $NaCl$. В приготовленный раствор вводили три вида регуляторов pH в количествах, необходимых для достижения уровня pH от 6 до 9 [5].

1. Гидрокарбонат калия (KHCO_3) марки «ч. д. а.» – слабощелочной реагент с буферными свойствами, которые обусловлены равновесиями



2. Гипохлорит натрия (NaClO) марки А (ГОСТ 11086-76; ОАО «Беларуськалий», Беларусь) – сильнощелочной реагент с буферными свойствами, обусловленными равновесием



3. Гидроксид натрия (NaOH) марки «ч. д. а.» – сильнощелочной реагент без выраженных буферных свойств в исследуемом диапазоне pH.

Указанные выше регуляторы pH вводили в систему следующими способами: одной порцией или тремя одинаковыми порциями с промежутком в 20 с. После введения регулятора pH систему перемешивали со скоростью 150 об/мин в течение 1,5 мин. Распределение частиц по размерам, величину внешней удельной поверхности и объемную концентрацию образовавшихся коагуляционных агрегатов устанавливали с использованием лазерного анализатора дисперсности Mastersizer-3000 (*Malvern Panalytical*, Великобритания) в течение 0,1–30,0 мин от момента введения коагулянта [5]. Измерение уровня pH производили с помощью pH-метра Thermo Scientific Orion 310 (*Thermo Fisher Scientific*, США) после завершения отстаивания раствора. Эксперимент для каждой комбинации условий повторяли не менее 3 раз. Статистическую обработку данных производили с помощью вычисления распределения Стьюдента и доверительного интервала полученных значений.

Расчет средней плотности частиц ($\rho_{\text{ч}}$), образовавшихся в результате гидролиза коагулянта, проводили по формуле

$$\rho_{\text{ч}} = \rho_{\text{в}} + \frac{m_{\text{тв}}}{0,01 \rho_{\text{тв}} C_{\text{v}} V_{\text{сист}}} (\rho_{\text{тв}} + \rho_{\text{в}}), \quad (1)$$

где $\rho_{\text{в}}$ – плотность воды, равная 998,23 кг/м³ при температуре 293 К; $m_{\text{тв}}$ – рассчитанная исходя из навески коагулянта масса гидроксида алюминия, образовавшегося при полном гидролизе коагулянта; $\rho_{\text{тв}}$ – плотность гидроксида алюминия, равная 2424 кг/м³; C_{v} – объемная концентрация частиц в системе, об. %; $V_{\text{сист}}$ – объем исследуемой системы, равный 1 дм³. Скорость седиментации коагуляционных агрегатов (u) вычисляли с помощью выражения

$$u = \frac{2g(\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{в}}) \left(\frac{\langle d \rangle}{2} \right)^2}{9\eta}, \quad (2)$$

где g – ускорение свободного падения, равное 9,807 м/с²; $\langle d \rangle$ – средний диаметр частиц, определенный методом лазерной дифракции; η – вязкость воды, равная $1004,0 \cdot 10^{-6}$ Па · с при температуре 293 К. Значения фрактальной размерности коагуляционных агрегатов рассчитывали на основании данных, полученных с использованием лазерного анализатора дисперсности Mastersizer-3000 (*Malvern Panalytical*), по углу наклона зависимости логарифма интенсивности рассеяния от логарифма момента рассеяния (q) в соответствии с информацией из исследования [5] и рекомендациями производителя прибора по следующей формуле:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2},$$

где n – показатель преломления дисперсионной среды; λ – длина волны излучения лазера, нм; θ – угол рассеяния, рад.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены основные параметры коагуляционных агрегатов, образовавшихся в результате гидролиза сульфата алюминия в присутствии различных регуляторов pH: средний размер ($D_{\text{v}50}$), внешняя удельная поверхность ($S_{\text{внеш. уд}}$), объемная концентрация частиц в системе, плотность и скорость седиментации. Как следует из табл. 1, увеличение среднего размера агрегатов приводит к ожидаемому снижению величины внешней удельной поверхности, а также к повышению объемной концентрации частиц в системе. Данный факт обусловлен сохранением прослойки среды между агрегатами при их объединении. Согласно формуле (1) между средней плотностью агрегатов и величиной, обратной объемной

концентрации ($\frac{1}{C_v}$), существует линейная зависимость. В результате при увеличении размера агрегатов происходит уменьшение их плотности. В соответствии с формулой (2) величина скорости седиментации зависит от радиуса агрегатов и их плотности. Увеличение размера агрегатов может приводить как к повышению скорости их седиментации, так и к ее снижению вследствие уменьшения плотности агрегатов с ростом их размера. В итоге скорость седиментации агрегатов определяет эффективность удаления примесей и длительность очистки воды.

Таблица 1

Параметры коагуляционных агрегатов, образовавшихся из сульфата алюминия при одностадийном и трехстадийном введении различных регуляторов pH

Table 1

Parameters of coagulation aggregates formed from aluminium sulphate by one-stage and three-stage introduction of various pH regulators

Вид регулятора pH	Dv50, мкм	$S_{\text{внеш. уд}}, \text{ м}^2/\text{кг}$	$C_v, \text{ об. } \%$	$\rho, \text{ кг/м}^3$	$u \cdot 10^3, \text{ м/с}$	Уровень pH после коагуляции
<i>Одностадийное введение</i>						
KHCO ₃	380 ± 40	30,0 ± 5,0	0,17 ± 0,01	1036 ± 1	3,0 ± 0,5	6,8 ± 0,1
NaClO	1260 ± 70	9,5 ± 1,0	0,96 ± 0,05	1005 ± 1	5,7 ± 0,6	8,2 ± 0,1
NaOH	750 ± 70	14,6 ± 2,0	0,44 ± 0,02	1013 ± 1	4,5 ± 0,6	8,0 ± 0,1
<i>Трехстадийное введение</i>						
KHCO ₃	210 ± 20	58,0 ± 12,0	0,10 ± 0,01	1062 ± 1	1,5 ± 0,5	6,8 ± 0,1
NaClO	1130 ± 60	9,5 ± 1,0	0,61 ± 0,03	1009 ± 1	7,2 ± 0,7	8,0 ± 0,1
NaOH	1550 ± 80	7,6 ± 0,5	1,20 ± 0,05	1004 ± 1	6,9 ± 0,7	8,2 ± 0,1

Наименьший размер агрегатов характерен для дисперсии гидроксида, образовавшейся в результате гидролиза сульфата алюминия в присутствии KHCO₃ (см. табл. 1). Поскольку в этом случае наблюдается самое низкое значение pH дисперсионной среды (6,8 ± 0,1), можно предположить, что применение KHCO₃ в качестве регулятора pH в условиях проведения эксперимента не позволило достичь того значения pH, при котором происходит активная агрегация частиц.

При одностадийном введении регуляторов pH средний размер агрегатов, образовавшихся в присутствии NaClO, в 1,7 раза превышает средний размер агрегатов, сформировавшихся в присутствии NaOH. Скорость седиментации агрегатов в случае с NaClO оказывается в 1,3 раза больше, чем в случае с NaOH. При трехстадийном введении регуляторов pH средний размер агрегатов, образовавшихся под действием NaOH, в 1,4 раза превышает средний размер агрегатов, полученных под действием NaClO, при сопоставимых значениях скорости седиментации.

Переход от одностадийного введения регуляторов pH к трехстадийному в случае с NaOH приводит к росту среднего размера агрегатов в 2,1 раза и скорости их седиментации в 1,5 раза. Изменение параметров агрегатов в рамках перехода к трехстадийному введению KHCO₃ демонстрирует противоположную тенденцию: наблюдается снижение среднего размера агрегатов в 1,8 раза и скорости их седиментации в 2,1 раза. Эксперименты с NaClO показывают, что переход к трехстадийному введению вызывает незначительное снижение среднего размера агрегатов в 1,1 раза и увеличение скорости их седиментации в 1,3 раза. Вероятно, данный результат обусловлен увеличением плотности агрегатов.

Как следует из данных табл. 1, применение различных регуляторов pH оказывает значительное воздействие на характеристики агрегатов гидроксида, полученных при гидролизе коагулянта. Способ введения регуляторов pH также влияет на параметры агрегатов. Основное отличие в свойствах регуляторов pH заключается в разной величине их буферной емкости и конечном значении pH. Используемые в настоящем исследовании системы обладают следующей буферной емкостью: $6,94 \cdot 10^{-4}$ моль-экв/дм³ для NaOH, $3,01 \cdot 10^{-3}$ моль-экв/дм³ для KHCO₃ и $2,66 \cdot 10^{-3}$ моль-экв/дм³ для NaClO. Таким образом, применение NaOH в качестве регулятора pH с минимальной буферной емкостью характеризуется наибольшей чувствительностью к способу введения регулятора pH (замене одностадийного введения на трехстадийное). Наименее чувствительными к изменению способа введения регулятора pH были параметры агрегатов, образовавшихся под действием NaClO, который обладает наиболее высокой буферной емкостью среди использованных реагентов. Результаты экспериментов с KHCO₃ выделяются из этой закономерности, что можно объяснить более низким значением конечного pH среды.

В случае введения сильного основания NaOH в несколько стадий происходит кратковременное повышение уровня pH в ходе гидролиза, что, с одной стороны, может увеличивать его скорость, а с другой – приводить к дополнительному образованию средне- и высокомолекулярных полиядерных гидроксокомплексов алюминия типов Al_b и Al_c в результате поликонденсации мооядерных и низкомолекулярных гидроксокомплексов, как это было показано авторами работы [16]. Согласно данным исследования [17] увеличение молекулярной массы гидроксокомплексов алюминия вызывает рост размера агрегатов. В то же время высокая буферная емкость NaClO в случае трехстадийного введения приводит к сглаживанию скачков уровня pH, что не способствует протеканию поликонденсации гидроксокомплексов алюминия.

На рис. 1 представлены кривые, характеризующие кинетику роста коагуляционных агрегатов. На этих кривых можно выделить следующие основные участки: участок замедленного роста (0,1–5,0 мин), на котором наблюдается незначительное изменение среднего размера коагуляционных агрегатов; участок активного роста (5,0–20,0 мин), характеризующийся скачкообразным увеличением размера коагуляционных агрегатов; участок-плато (20,0–30,0 мин), на котором размер агрегатов практически не меняется, что можно объяснить установлением равновесия между процессами агрегации и дезагрегации частиц.

Наличие трех участков на кривых может быть обусловлено разным характером коагуляции (перикинетическая коагуляция, ортокинетическая коагуляция и дифференциальная седиментация), протекание которой зависит от движущей силы агрегации частиц [18]. При перикинетической коагуляции перемещение и столкновение частиц происходят только в результате броуновского движения. Теоретические расчеты показывают, что такой тип агрегации характерен для частиц размером не более 2 мкм [19]. Ортокинетическая коагуляция предполагает перемещение частиц и их столкновение ввиду приложенного градиента скорости (например, вследствие механического перемешивания системы). Данный тип агрегации свойствен частицам размером 1–10 мкм [20]. Также рассматривают дифференциальную седиментацию, при которой перемещение и столкновение частиц происходят в результате их осаждения с различной скоростью. Этот процесс характерен для частиц размером более 10 мкм [21].

Можно предположить, что на участке замедленного роста одновременно протекают перикинетическая коагуляция (вследствие малых размеров частиц) и ортокинетическая коагуляция (вследствие перемешивания), а на участке активного роста и участке-плато – ортокинетическая коагуляция и дифференциальная седиментация. Дифференциальная седиментация способствует лавинообразному увеличению размера агрегатов и достижению высокой скорости их седиментации.

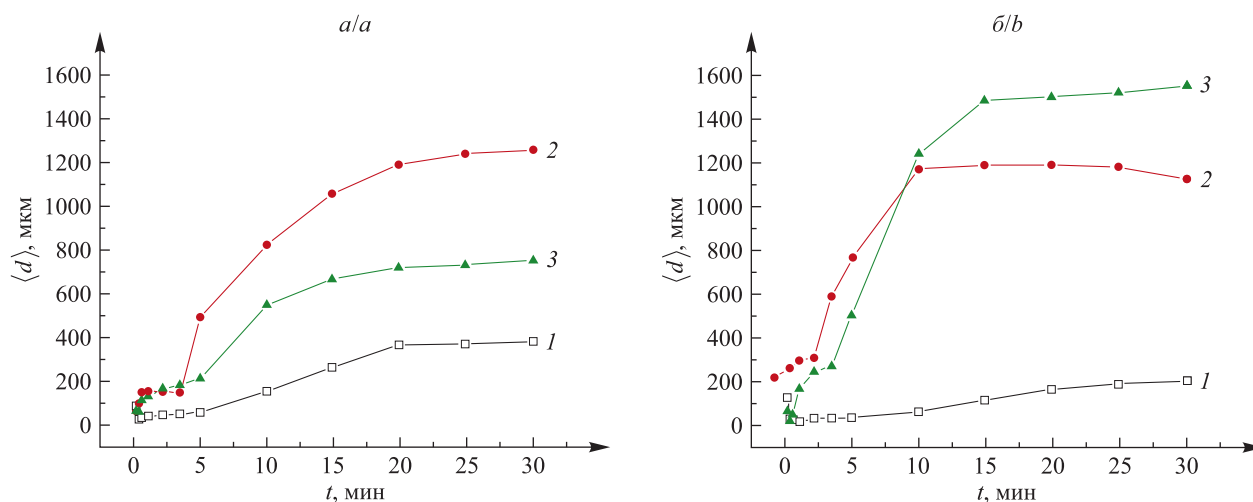


Рис. 1. Кинетические кривые роста коагуляционных агрегатов, образовавшихся из сульфата алюминия при одностадийном (а) и трехстадийном (б) введении различных регуляторов pH: 1 – $KHCO_3$; 2 – $NaClO$; 3 – $NaOH$

Fig. 1. Kinetic curves of coagulation aggregate growth formed from aluminium sulphate by one-stage (a) and three-stage (b) introduction of various pH regulators: 1 – $KHCO_3$; 2 – $NaClO$; 3 – $NaOH$

При одностадийном введении регуляторов pH четкая разница в среднем размере агрегатов проявляется уже в начале периода активного роста ($t = 5$ мин). В ходе дальнейшего роста агрегатов соотношение их размеров сохраняется на приблизительно одинаковом уровне. Выход на плато происходит в диапазоне от $t = 20$ мин до $t = 25$ мин. При трехстадийном введении регуляторов pH кинетические кривые роста агрегатов отличаются более коротким участком активного роста и более быстрым выходом на

плато ($t = 15$ мин). Агрегаты, сформировавшиеся в присутствии NaOH, демонстрируют самую высокую скорость роста размера при трехстадийном введении. Изначально ($t < 5$ мин) они уступали по размеру агрегатам, сформировавшимся под действием NaClO, но на участке активного роста для агрегатов, полученных из NaOH, был выявлен более резкий скачок размера, в результате чего на участке-плато их средний размер оказался выше. Этот факт косвенно подтверждает предположение о дополнительном образовании высокомолекулярных полиядерных гидроксокомплексов при трехстадийном введении NaOH, что способствует агрегации и повышению скорости седиментации агрегатов.

Для более детальной характеристики структуры агрегатов, образовавшихся в ходе коагуляции [20], после обработки данных, полученных с помощью лазерного анализатора дисперсности Mastersizer-3000 (*Malvern Panalytical*), была осуществлена оценка их фрактальной размерности (табл. 2). Также было проведено моделирование структуры агрегатов в приближении диффузионно-лимитированной агрегации с применением программного обеспечения *DLA* (версия 1.13.02) и *POV-Ray* (версия 3.7). Полученные модели агрегатов с различной величиной фрактальной размерности приведены на рис. 2. Фрактальная размерность характеризует плотность упаковки первичных частиц (в данном случае 250 первичных частиц) в агрегате. Авторы исследования [21] показали, что чем более плотно упакованы частицы в агрегате, тем выше значение фрактальной размерности.

Таблица 2

Величина фрактальной размерности коагуляционных агрегатов, образовавшихся из сульфата алюминия при одностадийном и трехстадийном введении различных регуляторов pH

Table 2

Fractal dimension value of coagulation aggregates formed from aluminium sulphate by one-stage and three-stage introduction of various pH regulators

Вид регулятора pH	Фрактальная размерность	
	Одностадийное введение	Трехстадийное введение
KHCO ₃	2,33 ± 0,01	2,29 ± 0,01
NaClO	2,84 ± 0,01	2,84 ± 0,01
NaOH	2,71 ± 0,01	2,71 ± 0,01

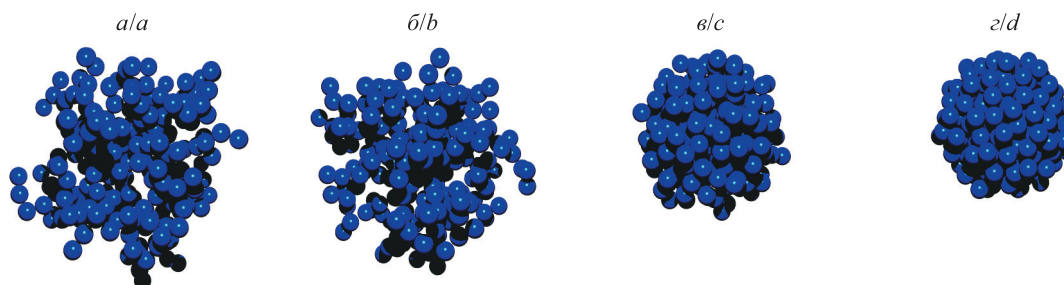


Рис. 2. Структура коагуляционных агрегатов с величиной фрактальной размерности, равной 2,29 (а), 2,33 (б), 2,71 (в), 2,84 (г)

Fig. 2. Structure of coagulation aggregates with a fractal dimension value of 2.29 (a), 2.33 (b), 2.71 (c), 2.84 (d)

На основании величины фрактальной размерности выделяют два механизма агрегации [22]. При значении фрактальной размерности в интервале 1,6–2,3 предполагается протекание агрегации по типу кластер – кластер, т. е. объединение агрегатов с примерно одинаковой степенью агрегации, приводящее к образованию агрегатов с довольно рыхлой разветвленной структурой и низкой плотностью упаковки первичных частиц [23]. Диапазон значений фрактальной размерности 2,5–3,0 характерен для агрегации типа кластер – частица, при которой первичные частицы присоединяются к уже сформировавшимся большим агрегатам. В результате образуются агрегаты с высокой плотностью упаковки (см. рис. 2, б).

Согласно данным табл. 2 в присутствии KHCO₃ формирование агрегатов протекает по механизму кластер – кластер, о чем свидетельствует значение величины фрактальной размерности в интервале 2,29–2,33. В данном случае агрегация происходит преимущественно ввиду столкновения сопоставимых по размеру частиц, поэтому можно предложить преобладание ортокINETической коагуляции.

Величина фрактальной размерности агрегатов, образовавшихся в присутствии NaOH и NaClO, находится в диапазоне 2,71–2,84, что соответствует агрегации по механизму кластер – частица. Вероятно, столкновение крупных агрегатов с меньшими по размеру частицами протекает за счет различной скорости их осаждения при седиментации.

Заключение

Применение различных регуляторов pH оказывает значительное влияние на характеристики агрегатов гидроксида, получаемых при гидролизе коагулянта. При одностадийном введении регуляторов pH скорость седиментации коагуляционных агрегатов в условиях эксперимента увеличивалась в ряду $\text{KHCO}_3 - \text{NaOH} - \text{NaClO}$ от $3,0 \cdot 10^{-3}$ до $5,7 \cdot 10^{-3}$ м/с, что привело к повышению скорости очистки воды.

Способ введения регуляторов pH влияет на параметры образующихся агрегатов, при этом характер изменения параметров зависит от вида используемого регулятора pH. Наиболее чувствительными к изменению способа введения были агрегаты, получаемые в присутствии NaOH – регулятора pH с низкой буферной емкостью. В данном случае при переходе от одностадийного введения к трехстадийному произошло увеличение среднего размера агрегатов в 2,1 раза и скорости их седиментации в 1,5 раза. При использовании KHCO_3 наблюдалась противоположная тенденция – снижение размеров агрегатов в 1,8 раза и скорости их седиментации в 2,1 раза. Наименее чувствительными к изменению способа введения были агрегаты, образовавшиеся под действием NaClO, который обладает высокой буферной емкостью. В этом случае происходило незначительное снижение среднего размера агрегатов в 1,1 раза и увеличение скорости их седиментации в 1,3 раза.

Переход от одностадийного введения регуляторов pH к трехстадийному не оказал существенного влияния на значение фрактальной размерности, а следовательно, и на механизм агрегации, при этом наблюдалось увеличение скорости роста агрегатов, полученных в присутствии NaOH. Данный факт подтверждается более резким скачком изменения среднего размера агрегатов на участке активного роста кинетических кривых роста агрегатов, а также уменьшением времени выхода кривых на плато.

Применение трехстадийного способа введения регуляторов pH открывает возможность получения на основе сульфата алюминия *in situ* в очищаемой воде гидролизованых коагулянтов, аналогов высокоэффективных полигидроксохлоридов и полигидроксосульфатов алюминия. Этот результат позволит упростить процесс получения коагулянта и снизить стоимость очистки воды.

Библиографические ссылки

1. Sillanpää M, Ncibi MC, Matilainen A, Vepsäläinen M. Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: a comprehensive review. *Chemosphere*. 2018;190:54–71. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.09.113.
2. Zhang P, Wu Z, Zhang G, Zeng G, Zhang H, Li J, et al. Coagulation characteristics of polyaluminum chlorides PAC-Al30 on humic acid removal from water. *Separation and Purification Technology*. 2008;63(3):642–647. DOI: 10.1016/j.seppur.2008.07.008.
3. Ye C, Bi Z, Wang D. Formation of Al30 from aqueous polyaluminum chloride under high temperature: role of Al13 aggregates. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2013;436(16):782–786. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.08.013.
4. Smith RW. Kinetic aspects of aqueous aluminum chemistry: environmental implications. *Coordination Chemistry Reviews*. 1996;149:81–93. DOI: 10.1016/S0010-8545(96)90014-4.
5. Zhang Z, Jing R, He S, Qian J, Zhang K, Ma G, et al. Coagulation of low temperature and low turbidity water: adjusting basicity of polyaluminum chloride (PAC) and using chitosan as coagulant aid. *Separation and Purification Technology*. 2018;206:131–139. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.05.051.
6. Yu W, Gregory J, Campos LC, Graham N. Dependence of floc properties on coagulant type, dosing mode and nature of particles. *Water Research*. 2015;68:119–126. DOI: 10.1016/j.watres.2014.09.045.
7. Feng L, Zhao S, Sun S, Wang W, Gao B, Yue Q. Effect of pH with different purified aluminum species on coagulation performance and membrane fouling in coagulation/ultrafiltration process. *Journal of Hazardous Materials*. 2015;300:67–74. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.06.034.
8. Cañizares P, Jiménez C, Martínez F, Rodrigo MA, Sáez C. The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;163(1):158–164. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.073.
9. Hu C, Liu H, Qu J, Wang D, Ru J. Coagulation behavior of aluminum salts in eutrophic water: significance of Al₁₃ species and pH control. *Environmental Science and Technology*. 2006;40(1):325–331. DOI: 10.1021/es051423+.
10. Duan J, Gregory J. Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2003;100–102:475–502. DOI: 10.1016/S0001-8686(02)00067-2.
11. Wei N, Zhang Z, Liu D, Wu Y, Wang J, Wang Q. Coagulation behavior of polyaluminum chloride: effects of pH and coagulant dosage. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2015;23(6):1041–1046. DOI: 10.1016/j.cjche.2015.02.003.
12. Zhang Z, Wang J, Liu D, Li J, Wang X, Song B, et al. Hydrolysis of polyaluminum chloride prior to coagulation: effects on coagulation behavior and implications for improving coagulation performance. *Journal of Environmental Sciences*. 2017;57:162–169. DOI: 10.1016/j.jes.2016.10.014.

13. Bo X, Gao B, Peng N, Wang Y, Yue Q, Zhao Y. Effect of dosing sequence and solution pH on floc properties of the compound bioflocculant – aluminum sulfate dual-coagulant in kaolin – humic acid solution treatment. *Bioresource Technology*. 2012;113:89–96. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.11.029.
14. Naceradska J, Pivokonska L, Pivokonsky M. On the importance of pH value in coagulation. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*. 2019;68(3):222–230. DOI: 10.2166/aqua.2019.155.
15. Gai W-Z, Wang L-Y, Lu M-Y, Deng Z-Y. Effect of low concentration hydroxides on Al hydrolysis for hydrogen production. *Energy*. 2023;268:126731. DOI: 10.1016/j.energy.2023.126731.
16. Анушко РА, Зыгмант АВ, Савицкая ТА, Цыганкова НГ, Гриншпан ДД. Коллоидно-химические характеристики дисперсий, образуемых высоко- и низкоосновными коагулянтами при различных условиях коагулирования. В: Воробьева ТН, редактор. *Свиридовские чтения. Сборник статей. Выпуск 16*. Минск: Красико-принт; 2020. с. 9–19.
17. Зыгмант АВ, Савицкая ТА, Цыганкова НГ, Гриншпан ДД. Влияние состава и условий диспергирования алюминий-содержащих коагулянтов на характеристики образуемых ими дисперсий. *Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук*. 2016;1:27–32.
18. Pabst W, Gregorova E. *Characterization of particles and particle systems*. Prague: ICT; 2007. 122 p.
19. Tzoupanos ND, Zouboulis AI, Tsoleridis CA. A systematic study for the characterization of a novel coagulant (polyaluminum silicate chloride). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2009;342(1–3):30–39. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2009.03.054.
20. Xiao F, Huang J-CH, Zhang B, Cui C. Effects of low temperature on coagulation kinetics and floc surface morphology using alum. *Desalination*. 2009;237(1–3):201–213. DOI: 10.1016/j.desal.2007.12.033.
21. Thomas DN, Judd SJ, Fawcett N. Flocculation modelling: a review. *Water Research*. 1999;33(7):1579–1592. DOI: 10.1016/S0043-1354(98)00392-3.
22. Sun H, Jiao R, Xu H, An G, Wang D. The influence of particle size and concentration combined with pH on coagulation mechanisms. *Journal of Environmental Sciences*. 2019;82:39–46. DOI: 10.1016/j.jes.2019.02.021.
23. Tang S. Prediction of fractal properties of polystyrene aggregates. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1999;157:185–192. DOI: 10.1016/S0927-7757(99)00049-7.

Получена 26.02.2025 / исправлена 23.04.2025 / принята 24.04.2025.
Received 26.02.2025 / revised 23.04.2025 / accepted 24.04.2025.

ПОЛУЧЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ НАНОПРОВОЛОК И МОДИФИКАЦИЯ ИХ ПОВЕРХНОСТИ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОБНАРУЖЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА

А. М. МАНУКЯН¹⁾, А. М. МАЛЬТАНОВА²⁾, А. О. КОНАКОВ^{2), 3)},
Т. В. ГАЕВСКАЯ²⁾, Е. В. ЗОЛОТУХИНА^{3), 4)}, С. К. ПОЗНЯК²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

³⁾Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
пр. Академика Семёнова, 1, 142432, г. Черноголовка, Россия

⁴⁾Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
пер. Институтский, 9, 141701, г. Долгопрудный, Россия

Аннотация. Описано получение никелевых нанопроволок восстановлением хлорида никеля гидразингидратом в этиленгликоле. Показана возможность управления размером и толщиной никелевых нанопроволок путем приложения постоянного магнитного поля к реакционной смеси. Выявлено, что электрохимическая модификация электрода на основе никелевых нанопроволок в растворе NaOH приводит к образованию активных слоев $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – NiOOH на поверхности нанопроволок. Установлено, что формирование композитной системы $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – NiOOH – Ni является перспективным для вольтамперометрического обнаружения формальдегида ввиду специфической химической сорбции молекул формальдегида на поверхности электрода и их последующего окисления NiOOH . Линейный диапазон обнаружения формальдегида составил 1–45 ммоль/л, нижний предел обнаружения формальдегида – 0,027 ммоль/л, коэффициент чувствительности – $210 \text{ нА} \cdot \text{мкг}^{-1} \cdot \text{ммоль/л}^{-1}$.

Ключевые слова: никель; нанопроволоки; вольтамперометрия; электрокатализ; формальдегид.

Образец цитирования:

Манукян АМ, Мальтанова АМ, Конаков АО, Гаевская ТВ, Золотухина ЕВ, Позняк СК. Получение никелевых нанопроволок и модификация их поверхности для вольтамперометрического обнаружения формальдегида. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2025;2:12–20. EDN: JYZUXQ

For citation:

Manukian AM, Maltanova HM, Konakov AO, Gaevskaya TV, Zolotukhina EV, Poznyak SK. Preparation of nickel nanowires and modification of their surface for voltammetric detection of formaldehyde. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2025;2:12–20. Russian. EDN: JYZUXQ

Авторы:

Алина Маратовна Манукян – магистрант кафедры неорганической химии химического факультета. Научный руководитель – А. М. Мальтанова.

Анна Михайловна Мальтанова – кандидат химических наук, доцент; старший научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Артём Олегович Конаков – младший научный сотрудник лаборатории органического синтеза и центра коллективного пользования уникальным оборудованием²⁾, младший научный сотрудник лаборатории электродных процессов в жидкостных системах³⁾.

Татьяна Васильевна Гаевская – кандидат химических наук, доцент; заведующий лабораторией химии тонких пленок.

Екатерина Викторовна Золотухина – доктор химических наук, доцент; заместитель директора по научной работе³⁾, профессор кафедры физики организованных структур и химических процессов⁴⁾.

Сергей Кондратьевич Позняк – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Authors:

Alina M. Manukian, master's degree student at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

alya.manukian@gmail.com

Hanna M. Maltanova, PhD (chemistry), docent; senior researcher at the laboratory of thin films chemistry.

annamaltanova@gmail.com

Artem O. Konakov, junior researcher at the laboratory of organic synthesis and the centre for the collective use of unique scientific equipment^b and junior researcher at the laboratory of electrode processes in liquid systems^c.

artjom7777@gmail.com

Tatiana V. Gaevskaya, PhD (chemistry), docent; head of the laboratory of thin films chemistry.

gaevskayativ@bsu.by

Ekaterina V. Zolotukhina, doctor of science (chemistry), docent; deputy director for science^c and professor at the department of physics of organised structures and chemical processes^d.

zolek@icp.ac.ru

Sergey K. Poznyak, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of thin films chemistry.

poznyak@bsu.by

Благодарность. Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований на 2021–2025 гг. «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганическая химия» (научно-исследовательская работа 2.1.04.02), а также тематической карты № 124013000692-4.

PREPARATION OF NICKEL NANOWIRES AND MODIFICATION OF THEIR SURFACE FOR VOLTAMMETRIC DETECTION OF FORMALDEHYDE

A. M. MANUKIAN^a, H. M. MALTANAVA^b, A. O. KONAKOV^{b, c},
T. V. GAEVSKAYA^b, E. V. ZOLOTUKHINA^{c, d}, S. K. POZNYAK^b

^aBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leningradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

^cFederal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry,
Russian Academy of Sciences, 1 Akademika Semenova Avenue, Chernogolovka 142432, Russia

^dMoscow Institute of Physics and Technology, 9 Institutskii Lane, Dolgoprudnyi 141701, Russia

Corresponding author: H. M. Maltanova (annamaltanova@gmail.com)

Abstract. The preparation of nickel nanowires by reduction of nickel chloride with hydrazine hydrate in ethylene glycol is described. The possibility of controlling the size and thickness of nickel nanowires by applying a constant magnetic field to the reaction mixture is demonstrated. It was revealed that electrochemical modification of electrode based on nickel nanowires in NaOH solution leads to the formation of active Ni(OH)₂ – NiOOH layers on the surface of nanowires. The formation of the Ni(OH)₂ – NiOOH – Ni composite system is promising for the voltammetric detection of formaldehyde due to the specific chemical sorption of formaldehyde molecules on the electrode surface and their subsequent oxidation with NiOOH. The linear range of formaldehyde determination was 1–45 mmol/L, the lower limit of determination of formaldehyde – 0.027 mmol/L, the sensitivity coefficient – 210 nA · μg⁻¹ · mmol/L⁻¹.

Keywords: nickel; nanowires; voltammetry; electrocatalysis; formaldehyde.

Acknowledgements. The work was carried out within the framework of the state programme of scientific research for 2021–2025 «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry» (research work 2.1.04.02), as well as thematic map No. 124013000692-4.

Введение

Формальдегид является канцерогенным веществом, которое содержится в сточных водах различных производств [1]. Его молекулы были обнаружены в обработанной бутилированной питьевой воде, где они образовались в основном за счет окисления органических веществ во время озонирования [2]. Кроме того, формальдегид может быть найден в предметах домашнего обихода. Попадая в организм человека, он оказывает выраженное токсическое действие на центральную нервную систему, легкие, печень, почки и органы зрения. Предельно допустимая концентрация формальдегида в воде составляет 0,05 мг/л. По этой причине контроль уровня данного вещества является очень важной и актуальной задачей для специалистов в областях химии, экологии и медицины [1].

Традиционные методы количественного химического анализа содержания органических загрязнителей сточных вод (спектрофотометрия, хроматография и т. д.) отличаются применением дорогостоящего оборудования, дорогих и редких химических реагентов, а также сложной процедурой пробоподготовки, поэтому стоит вопрос разработки простых и эффективных методов анализа [3; 4]. Доступной альтернативой являются электрохимические методы обнаружения формальдегида, известные своей высокой чувствительностью, селективностью и возможностью осуществления мониторинга в режиме реального времени. Для определения формальдегида в воде методом вольтамперометрии используются электроды из таких химически стойких и стабильных в работе драгоценных металлов, как платина, палладий и золото [5–8]. Однако применение драгоценных металлов сопровождается рядом проблем, связанных с их стоимостью, сложностью при регенерации и производстве, селективностью.

В целях замены дорогих электродов на более дешевые рассматривается использование более доступных материалов, например никеля и его сплавов. Электроды на данной основе могут применяться для окисления и обнаружения формальдегида в щелочных средах благодаря образованию активных

слоев $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – NiOOH на их поверхности [9–11]. Поверхностные свойства таких систем можно регулировать для оптимизации электрохимического окисления молекул формальдегида и повышения чувствительности сенсоров. В настоящее время исследовательские усилия направлены на получение сплавов, композитов и наноструктур никеля, а также на поиск носителя для улучшения эффективности и стабильности этих катализаторов [5]. Так, модифицированные электроды на основе никелевых нанопроволок отличаются высокой чувствительностью, воспроизводимостью, селективностью и низким пределом обнаружения молекул формальдегида [9; 12; 13]. Кроме того, никелевые нанопроволоки превосходят другие наноструктурированные никелевые электроды и имеют пределы обнаружения, сопоставимые с достигнутыми пределами обнаружения для благородных металлов [9].

Наиболее распространенные методы получения никелевых нанопроволок основаны на использовании матриц (темплатов), пространственно ограничивающих область роста цепочечных структур. С помощью темплатного синтеза можно получать нанопроволоки различной морфологии и длины, которые будут определяться характеристиками используемой матрицы. Однако названные способы являются многостадийными, дорогостоящими и сложными для реализации из-за необходимости подготовки матрицы к синтезу и ее последующего удаления из конечного продукта [14; 15]. Альтернативным подходом может быть применение методов химического восстановления металлов. Среди таких методов выделяются металлоорганический путь получения, заключающийся в восстановлении газообразным водородом металлоорганических комплексов в присутствии поверхностно-активных веществ, и восстановление никельсодержащих соединений в водных и органических средах [16]. В качестве восстановителей могут выступать борогидрид и его производные, гипофосфит, гидразин, а также редокс-пары ионов металлов переменной валентности. Методы химического восстановления металлов являются более перспективными при их реализации в условиях реального технологического процесса благодаря относительной простоте и низкой стоимости [16].

Применение методов химического восстановления имеет ряд особенностей из-за влияния множества факторов на процесс формирования конечного продукта и его качество. Например, получение цепочечных структур при восстановлении борогидридом характерно только для железа и сплавов $\text{Fe} - \text{Co}$, $\text{Fe} - \text{Ni}$, тогда как кобальт, никель и сплав $\text{Co} - \text{Ni}$ не образуют цепочечных структур в данных условиях [17]. Это явление связано с изменением магнитных свойств при переходе от железа к кобальту и никелю. Для получения никелевых нанопроволок в качестве восстановителя чаще всего используется гидразин гидрат, который может формировать комплексы различного состава с ионами никеля, тем самым влияя на структуру формирующихся нанопроволок [16; 18–21]. Введение поверхностно-активных веществ, полимеров и органических лигандов препятствует образованию цепочечных структур, тогда как приложение внешнего магнитного поля способствует упорядоченной ориентации частиц [22].

В последнее время отмечается широкий научный интерес к получению никелевых наночастиц методом восстановления их солей в высококипящих органических жидкостях [16; 21; 23; 24]. Обычно в качестве растворителей используются алифатические полиолы (глицерин, этиленгликоль, триэтиленгликоль и тетраэтиленгликоль), с помощью которых можно контролировать микроструктуру частиц за счет комплексообразования с ионами Ni^{2+} . Кроме того, алифатические полиолы являются стабилизаторами, ограничивающими рост частиц и препятствующими их агрегации [16; 21; 23; 24]. Также они способствуют формированию высококристаллических частиц [25]. Однако механизм формирования никелевых наноструктур в полиольных средах изучен не до конца, поскольку их физические свойства (размер, форма и кристаллическая структура частиц) сильно зависят от условий синтеза, которые оказывают влияние на стадии зародышеобразования и роста.

Цель настоящей работы – получение никелевых нанопроволок во внешнем магнитном поле путем восстановления хлорида никеля гидразингидратом в среде этиленгликоля, а также последующая электрохимическая модификация образованных наноструктур для вольтамперометрического обнаружения формальдегида в щелочной среде.

Материалы и методы исследования

Никелевые нанопроволоки были синтезированы по представленной в исследовании [26] методике с некоторыми изменениями. Типичная процедура синтеза была следующей. Смешивали 87 мл 0,1 моль/л раствора NaOH в этиленгликоле и 19 мл 65 % гидразингидрата. Полученную смесь заливали в трехгорлую колбу и нагревали до температуры 100 °С. В нее по каплям добавляли 12,5 мл 0,1 моль/л раствора NiCl_2 в этиленгликоле. Синтез проводили в присутствии неодимового магнита, опущенного в колбу в стеклянной пробирке, с напряженностью магнитного поля 0,5 Тл. Формирующиеся никелевые нанопроволоки сразу захватывались магнитом. После завершения реакции никелевые нанопроволоки были промыты последовательно водой и этанолом. Аналогичный синтез был проведен также в обычных условиях.

Морфологические особенности образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с применением микроскопа LEO-1420 (*Carl Zeiss*, Германия). Фазовый состав определяли методом рентгенофазового анализа. Рентгенограммы регистрировали на приборе ДРОН-3.0 (АО «Инновационный центр “Буревестник”», Россия) с использованием CoK_α -излучения. Идентификацию фаз осуществляли с помощью картотеки JCPDS. Термогравиметрический анализ никелевых нанопроволок проводили на приборе STA 449C (*Netzsch*, Германия) в области температур 20–1000 °С в воздушной атмосфере со скоростью нагрева 10 °С/мин.

Вольтамперограммы и хроноамперограммы получали с помощью потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT 302N (*Eco Chemie*, Нидерланды) в трехэлектродной электрохимической ячейке с ртутно-оксидным (Hg/HgO) электродом сравнения (*Radiometer Analytical*, Франция), заполненным 1 моль/л раствором KOH (все потенциалы в работе приведены относительно данного электрода сравнения), и вспомогательным электродом, в качестве которого использовалась платиновая пластина. Рабочий электрод готовили следующим образом. Суспензию никелевых нанопроволок в изопропанол (концентрация 10 мг/мл) наносили на поверхность стеклоглеродного электрода в количестве 1 мкл (10 мкг) и сушили. После этого этапа поверхность модифицированного стеклоглеродного электрода прикапывали 0,5 мкл раствора Nafion DE1020 (0,6 вес. %) в изопропанол для фиксации порошка на поверхности электрода. Электрохимическую модификацию поверхности никелевых нанопроволок проводили в 0,5 моль/л растворе NaOH методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) при скорости развертки потенциала 200 мВ/с. Электрохимическое детектирование формальдегида осуществляли в потенциостатическом режиме в щелочных растворах формальдегида в токе аргона с предварительной продувкой не менее 30 мин, для чего записывали хроноамперограммы в фоновом электролите (0,1 моль/л раствора NaOH) с различной концентрацией формальдегида при потенциале 0,58 В. Нижний предел обнаружения формальдегида рассчитывали как отношение трехкратного стандартного отклонения фоновой тока к коэффициенту чувствительности.

Результаты и их обсуждение

В процессе синтеза образцов в обычных условиях были получены серые комковатые осадки. Результаты СЭМ-исследования этих образцов показали, что наряду с цепочечными структурами длиной 10,0–40,0 мкм и толщиной 0,1–0,5 мкм присутствуют неупорядоченные агрегаты мелких частиц Ni (рис. 1, а и в). Можно сделать вывод, что образцы никелевых волокон, сформированные в геомагнитных условиях, являются структурно-неоднородными.

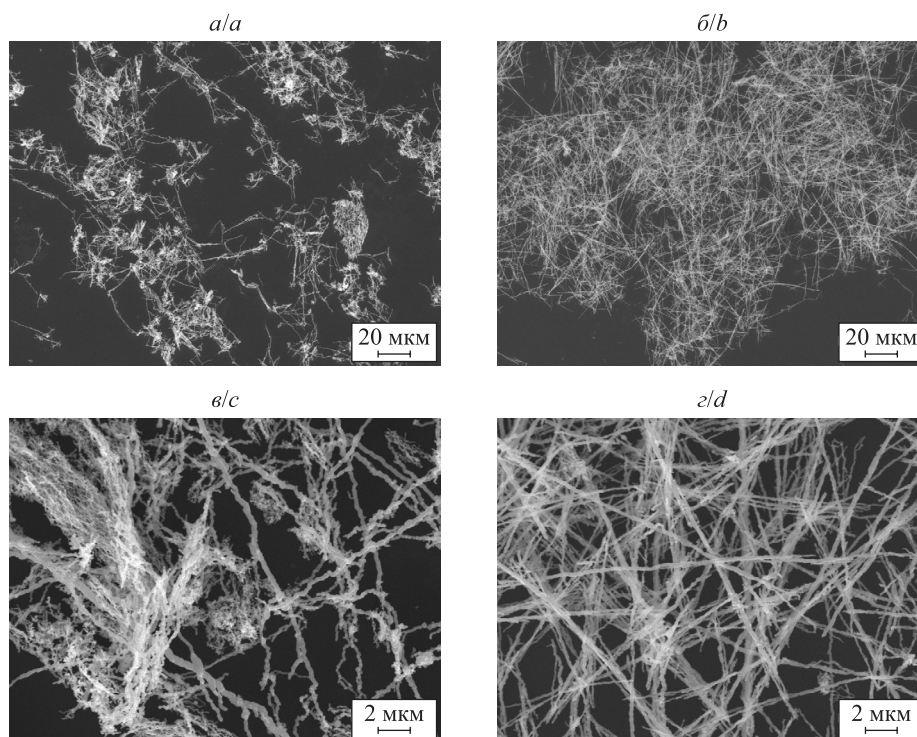


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии агрегатов мелких частиц Ni, полученных синтезом в отсутствие магнитного поля (а, в) и в присутствии внешнего магнитного поля с напряженностью 0,5 Тл (б, г)

Fig. 1. Scanning electron microscopy images of aggregates of small Ni particles obtained by synthesis in the absence of magnetic field (a, c) and in the presence of external magnetic field with a strength of 0.5 T (b, d)

В присутствии внешнего магнитного поля в объеме реакционного сосуда произошло образование осадка с целлюлозоподобной структурой, ориентированного по направлению приложенного магнитного поля. СЭМ-исследование полученных образцов подтвердило формирование системы цепочечных агрегатов, характеризующихся высокой однородностью распределения по толщине и практически не содержащих боковых ответвлений. Длина полученных цепочек превышает 20,0–50,0 мкм, а диаметр лежит в пределах 0,15–0,25 мкм (рис. 1, б и г). Таким образом, в системе сформировались металлические нанопроволоки с соотношением длины и ширины, превышающим значение 100.

Результаты проведения рентгенофазового анализа отражены на рис. 2. Все образцы содержат фазу металлического α -Ni с характерной для него кубической гранецентрированной решеткой (пики при $52,1^\circ$, $60,9^\circ$, $91,8^\circ$, $114,5^\circ$ и $123,1^\circ$ относятся к плоскостям (111), (200), (220), (311) и (222) соответственно).

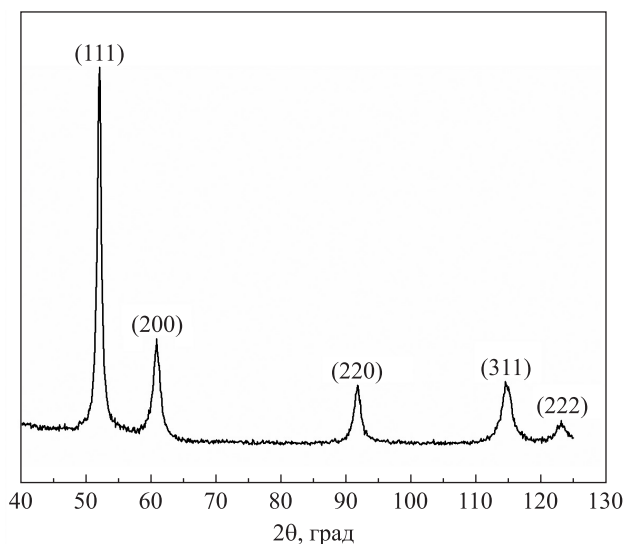


Рис. 2. Рентгенограмма никелевых нанопроволок

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of nickel nanowires

Стабильность никелевых нанопроволок на воздухе была охарактеризована с помощью термогравиметрической (ТГ) кривой и кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. 3). Небольшая потеря веса, наблюдавшаяся при температуре до 300°C , вызвана потерей адсорбционной воды и реакцией разложения примеси $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Никелевые нанопроволоки начали окисляться при температуре 300°C ; конечный прирост массы составил около 23,6 %, что мало отличается от теоретического привеса (27,3 %) при идеальном превращении чистого Ni в оксид NiO. Окисление сопровождалось экзотермическим эффектом на кривой ДСК. Превращение Ni в оксид NiO завершилось при температуре около 500°C .

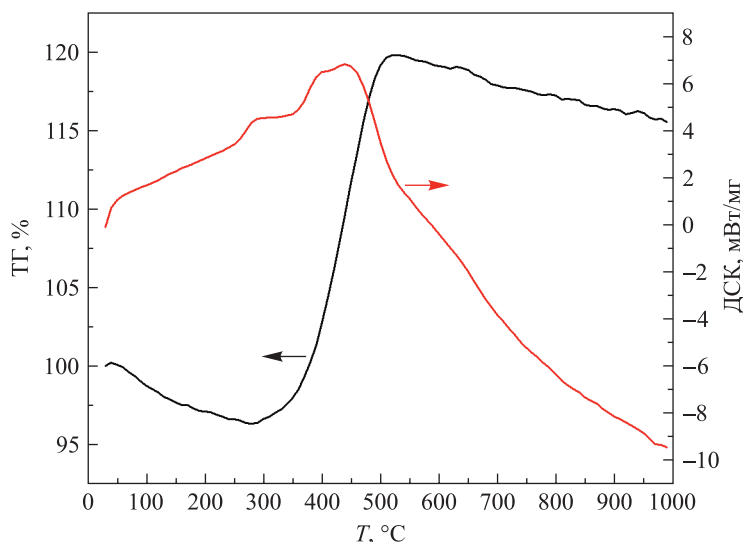
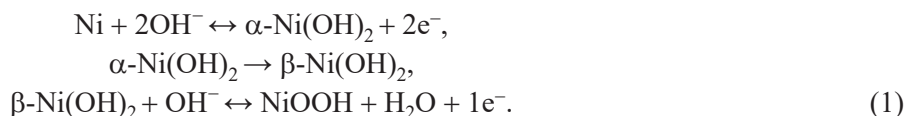


Рис. 3. Кривые ТГ – ДСК никелевых нанопроволок, полученных при приложении внешнего магнитного поля

Fig. 3. Thermogravimetric and differential scanning calorimetric curves of nickel nanowires obtained by applying an external magnetic field

На рис. 4 представлены циклические вольтамперограммы для электрода на основе никелевых нанопроволок в 0,5 моль/л растворе NaOH при скорости развертки потенциала 200 мВ/с. Анодный пик при потенциале 0,56 В можно отнести к окислению поверхности никелевых нанопроволок с образованием активного слоя $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{NiOOH}$ [27]. В процессе окисления протекали следующие реакции:



Стабильной фазой, которая не может быть удалена электрохимическим образом с поверхности Ni, является $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ [12]. Сопряженный катодный пик при потенциале 0,4 В связан с восстановлением NiOOH до $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$. При потенциалах более 0,7 В зафиксирован экспоненциальный рост анодного тока, обусловленный реакцией выделения кислорода ($4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$). Некоторый рост анодного и катодного пиков, наблюдавшийся при увеличении числа циклов от 1 до 50, связан с постепенным утолщением электроактивного слоя $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{NiOOH}$ на поверхности никелевых нанопроволок [27; 28]. Существенное увеличение анодного и катодного пиков после 50-го цикла не происходило.

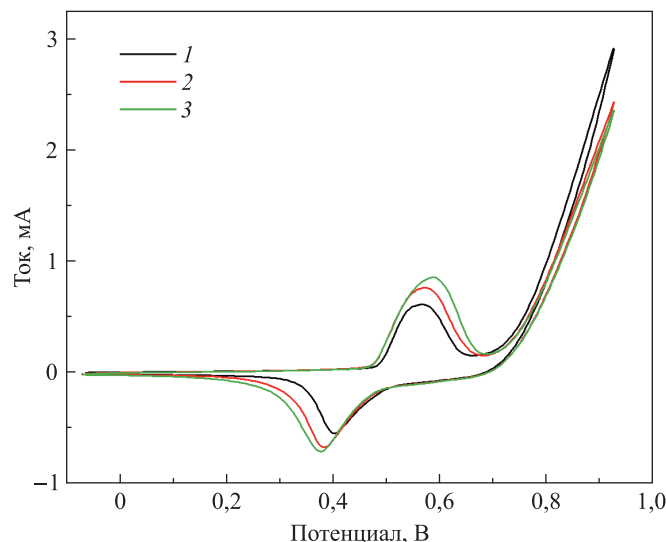


Рис. 4. ЦВА-кривые никелевых нанопроволок в 0,5 моль/л растворе NaOH при скорости развертки потенциала 200 мВ/с: 1 – 1-й цикл; 2 – 20-й цикл; 3 – 50-й цикл

Fig. 4. Cyclic voltammetry curves of nickel nanowires in 0.5 mol/L NaOH solution at a potential scanning rate of 200 mV/s: 1 – 1st cycle; 2 – 20th cycle; 3 – 50th cycle

После добавления формальдегида в 0,1 моль/л раствор NaOH анодный пик заметно увеличился, тогда как значение катодного пика уменьшилось, что свидетельствует об активном участии сформированного электроактивного слоя $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{NiOOH}$ в окислении молекул формальдегида (рис. 5). Постепенный сдвиг анодного пика в положительную сторону обусловлен динамическим процессом окисления формальдегида за счет перехода иона Ni^{3+} в ион Ni^{2+} в активном гидроксидном слое и одновременным восполнением NiOOH согласно реакции (1). Ток анодного пика рос с увеличением концентрации формальдегида до 40 ммоль/л. При концентрациях выше 40 ммоль/л заметное увеличение анодного тока не наблюдалось. Данный эффект может быть обусловлен полным расходом в слое электрохимически формирующегося активного NiOOH в процессе химического окисления формальдегида.

Градуировочные зависимости окисления формальдегида на никелевых нанопроволоках, модифицированных слоем $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{NiOOH}$, были получены в потенциостатическом режиме при потенциале 0,58 В в 0,1 моль/л растворе NaOH с различной концентрацией HCHO (рис. 6). При добавлении формальдегида в электролит наблюдалось резкое увеличение тока на хроноамперограмме. Переходный процесс завершился довольно быстро, и ток достиг стационарного значения примерно за 100–150 с. Градуировочный график для определения концентрации формальдегида в растворе линейен в диапазоне концентраций 1–45 ммоль/л (см. рис. 6). Нижний предел обнаружения формальдегида на никелевых нанопроволоках, модифицированных слоем $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{NiOOH}$, составил 0,027 ммоль/л. Коэффициент чувствительности был равен $210 \text{ нА} \cdot \text{мкг}^{-1} \cdot \text{ммоль/л}^{-1}$. Диапазон линейности в случае с модифицированными слоем $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{NiOOH}$ никелевыми нанопроволоками, полученными в геомагнитных условиях, был уже (0,021–5,0 ммоль/л), а абсолютные величины токов были ниже при аналогичных концентрациях формальдегида.

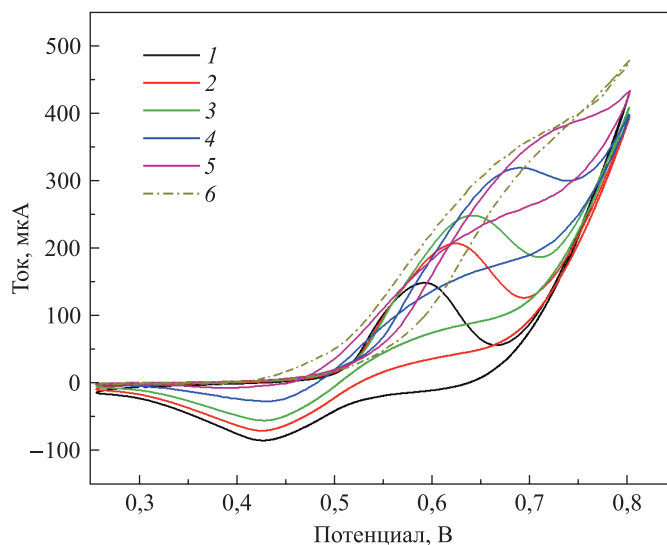


Рис. 5. ЦВА-кривые модифицированных никелевых нанопроволок в 0,1 моль/л растворе NaOH при скорости развертки потенциала 100 мВ/с до добавления формальдегида (1) и после его добавления до конечной концентрации 10 ммоль/л (2), 20 ммоль/л (3), 30 ммоль/л (4), 40 ммоль/л (5), 50 ммоль/л (6)

Fig. 5. Cyclic voltammetry curves of modified nickel nanowires in 0.1 mol/L NaOH at a potential scanning rate of 100 mV/s before adding formaldehyde (1) and after adding it to the final concentration of 10 mmol/L (2), 20 mmol/L (3), 30 mmol/L (4), 40 mmol/L (5), 50 mmol/L (6)

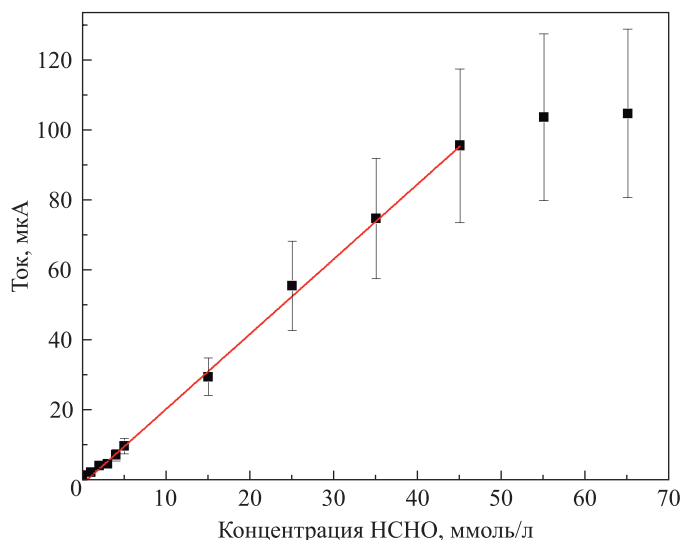


Рис. 6. Стационарные токи при потенциале 0,58 В в 0,1 моль/л растворе NaOH с различной концентрацией HCHO, которые были измерены на модифицированном электроде на основе никелевых нанопроволок, полученных при приложении внешнего магнитного поля

Fig. 6. Steady-state currents at a potential of 0.58 V in 0.1 mol/L NaOH solution with different HCHO concentrations, which were measured on a modified electrode based on nickel nanowires obtained by applying an external magnetic field

Появление электрокаталитической активности электродов на основе никелевых нанопроволок может быть связано с образованием редокс-активных слоев $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{NiOOH}$, что соответствует данным исследований [12; 29–31]. Согласно работе [31] слой $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{NiOOH}$ имеет хороший электрический контакт с металлическим Ni, электроны легко переходят от него к названному слою. Более того, NiOOH является мягким окислителем, способным окислять молекулы формальдегида и в то же время не создавать барьеров для транспорта электронов через границу гидроксид – металл. Стоит отметить, что молекулы формальдегида могут специфически хемосорбироваться на поверхности гидроксида с формированием

переходных комплексов [32]. Таким образом, электрохимическое окисление НСНО на модифицированном слое $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{NiOOH}$ электроде на основе никелевых нанопроволок осуществляется посредством гетерогенного окислительно-восстановительного катализа.

Заключение

Никелевые нанопроволоки были успешно синтезированы методом химического восстановления хлорида никеля гидразингидратом в среде этиленгликоля как в обычных условиях, так и в присутствии внешнего магнитного поля. Полученные образцы никелевых нанопроволок имеют структуру $\alpha\text{-Ni}$, а также характеризуются длиной 20,0–50,0 мкм и толщиной 0,15–0,25 мкм. Образцы нанопроволок стабильны на воздухе при температуре ниже 300 °С. Приложение внешнего магнитного поля во время синтеза существенно влияет на морфологию и структурную однородность нанопроволок, что приводит к образованию однородных цепочечных структур с соотношением длины и ширины, превышающим значение 100. Электрохимическая модификация никелевых нанопроволок в 0,5 моль/л растворе NaOH вызывает формирование активных слоев $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{NiOOH}$ на их поверхности, которые играют решающую роль в электрокаталитическом окислении формальдегида. Методом хроноамперометрии были изучены электроаналитические свойства модифицированных никелевых нанопроволок в 0,1 моль/л растворе NaOH в отношении формальдегида. Получение нанопроволок во внешнем магнитном поле, в отличие от синтеза нанопроволок в геомагнитных условиях, позволяет расширить линейный диапазон определения формальдегида.

Библиографические ссылки

1. Silva AMT, Castelo-Branco IM, Quinta-Ferreira RM, Levec J. Catalytic studies in wet oxidation of effluents from formaldehyde industry. *Chemical Engineering Science*. 2003;58(3–6):963–970. DOI: 10.1016/S0009-2509(02)00636-X.
2. Glaze WH, Koga M, Cancilla D, Wang K, McGuire MJ, Liang S, et al. Evaluation of ozonation by-products from two California surface waters. *Journal AWWA*. 1989;81(8):66–73. DOI: 10.1002/j.1551-8833.1989.tb03261.x.
3. Li J, Zhu J, Ye L. Determination of formaldehyde in squid by high-performance liquid chromatography. *Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition*. 2007;16(supplement 1):127–130.
4. Dong B, Song X, Tang Y, Lin W. A rapid and facile fluorimetric method for detecting formaldehyde. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016;222:325–330. DOI: 10.1016/j.snb.2015.07.039.
5. Yang Y, Hao Y, Huang L, Luo Y, Chen S, Xu M, et al. Recent advances in electrochemical sensors for formaldehyde. *Molecules*. 2024;29(2):327. DOI: 10.3390/molecules29020327.
6. Baez-Gaxiola MR, Fernández-Sánchez C, Mendoza E. Gold cluster based electrocatalytic sensors for the detection of formaldehyde. *Analytical Methods*. 2015;7(2):538–542. DOI: 10.1039/C4AY02023E.
7. Chou C-H, Chang J-L, Zen J-M. Effective analysis of gaseous formaldehyde based on a platinum-deposited screen-printed edge band ultramicroelectrode coated with Nafion as solid polymer electrolyte. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2010;147(2):669–675. DOI: 10.1016/j.snb.2010.03.090.
8. Zhang Y, Zhang M, Cai Z, Chen M, Cheng F. A novel electrochemical sensor for formaldehyde based on palladium nanowire arrays electrode in alkaline media. *Electrochimica Acta*. 2012;68:172–177. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.02.050.
9. Trafela Š, Zavašnik J, Šturm S, Žužek Rožman K. Formation of a $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ active redox couple on nickel nanowires for formaldehyde detection in alkaline media. *Electrochimica Acta*. 2019;309:346–353. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.04.060.
10. Chen P-Y, Yang H-H, Zen J-M, Shih Y. Sensitive and simple flow injection analysis of formaldehyde using an activated barrel plating nickel electrode. *Journal of AOAC International*. 2011;94(5):1585–1591. DOI: 10.5740/jaoacint.10-378.
11. Trivedi D, Crosse J, Tanti J, Cass AJ, Toghiani KE. The electrochemical determination of formaldehyde in aqueous media using nickel modified electrodes. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018;270:298–303. DOI: 10.1016/j.snb.2018.05.035.
12. Trafela Š, Krishnamurthy A, Žagar Soderžnik K, Kavčič U, Karlovits I, Klopčič B, et al. IoT electrochemical sensor with integrated $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{Ni}$ nanowires for detecting formaldehyde in tap water. *Sensors*. 2023;23(10):4676. DOI: 10.3390/s23104676.
13. Nachaki EO, Ndangili PM, Naumih NM, Masika E. Nickel – palladium-based electrochemical sensor for quantitative detection of formaldehyde. *Chemistry Select*. 2018;3(2):384–392. DOI: 10.1002/slct.201702019.
14. Zhang T, Ling Z. Template-assisted fabrication of Ni nanowire arrays for high efficient oxygen evolution reaction. *Electrochimica Acta*. 2019;318:91–99. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.06.063.
15. Guiliani J, Cadena J, Monton C. Template-assisted electrodeposition of Ni and Ni/Au nanowires on planar and curved substrates. *Nanotechnology*. 2018;29(7):075301. DOI: 10.1088/1361-6528/aaa261.
16. Логутенко ОА, Титков АИ, Воробьев АМ, Юхин ЮМ, Ляхов НЗ. Получение наночастиц никеля восстановлением его формиата в этиленгликоле. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2016;24(5):619–626. DOI: 10.15372/KhUR20160504.
17. Kim SG, Brock JR. Growth of ferromagnetic particles from cation reduction by borohydride ions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1987;116(2):431–443. DOI: 10.1016/0021-9797(87)90139-1.
18. Guo L, Liu C, Wang R, Xu H, Wu Z, Yang S. Large-scale synthesis of uniform nanotubes of a nickel complex by a solution chemical route. *Journal of the American Chemical Society*. 2004;126(14):4530–4531. DOI: 10.1021/ja039381h.
19. Park JW, Chae EH, Kim SH, Lee JH, Kim JW, Yoon SM, et al. Preparation of fine Ni powders from nickel hydrazine complex. *Materials Chemistry and Physics*. 2006;97(2–3):371–378. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.08.028.
20. Nik Roselina NR, Azizan A, Hyie KM, Jumahat A, Abu Bakar MA. Effect of pH on formation of nickel nanostructures through chemical reduction method. *Procedia Engineering*. 2013;68:43–48. DOI: 10.1016/j.proeng.2013.12.145.

21. Wu S-H, Chen D-H. Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazine reduction in ethylene glycol. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003;259(2):282–286. DOI: 10.1016/S0021-9797(02)00135-2.
22. Гаевская ТВ, Амелина НВ, Свиридов ВВ, Тен ПГ. О формировании частиц твердой фазы в объеме растворов, используемых при химическом осаждении металлов. *Коллоидный журнал*. 1990;52(6):1167–1169. EDN: CWLLDM.
23. Couto GG, Klein JJ, Schreiner WH, Mosca DH, de Oliveira AJA, Zarbin AJG. Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: synthesis, characterization, and magnetic properties. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007;311(2):461–468. DOI: 10.1016/j.jcis.2007.03.045.
24. Carroll KJ, Reveles JU, Shultz MD, Khanna SN, Carpenter EE. Preparation of elemental Cu and Ni nanoparticles by the polyol method: an experimental and theoretical approach. *Journal of Physical Chemistry C*. 2011;115(6):2656–2664. DOI: 10.1021/jp1104196.
25. Chakroune N, Viau G, Ricolleau C, Fiévet-Vincent F, Fiévet F. Cobalt-based anisotropic particles prepared by the polyol process. *Journal of Materials Chemistry*. 2003;13(2):312–318. DOI: 10.1039/b209383a.
26. Wasiak T, Przypis L, Walczak K, Janas D. Nickel nanowires: synthesis, characterization and application as effective catalysts for the reduction of nitroarenes. *Catalysts*. 2018;8(11):566. DOI: 10.3390/catal8110566.
27. Medway SL, Lucas CA, Kowal A, Nichols RJ, Johnson D. *In situ* studies of the oxidation of nickel electrodes in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2006;587(1):172–181. DOI: 10.1016/j.jelechem.2005.11.013.
28. Ojani R, Raoof JB, Zavvarmahalleh SRH. Preparation of Ni/poly(1,5-diaminonaphthalene)-modified carbon paste electrode; application in electrocatalytic oxidation of formaldehyde for fuel cells. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2009;13(10):1605–1611. DOI: 10.1007/s10008-008-0718-9.
29. Kaviani S, Azizi SN, Ghasemi S. Preparation of a novel supported electrode comprising a nickel(II) hydroxide-modified carbon paste electrode (Ni(OH)₂-X/CPE) for the electrocatalytic oxidation of formaldehyde. *Chinese Journal of Catalysis*. 2016;37(1):159–168. DOI: 10.1016/S1872-2067(15)60990-1.
30. Wen X, Xi J, Long M, Tan L, Wang J, Yan P, et al. Ni(OH)₂/Ni based on TiO₂ nanotube arrays binder-free electrochemical sensor for formaldehyde accelerated detection. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2017;805:68–74. DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.09.066.
31. Wang X, Liu X, Tong C-J, Yuan X, Dong W, Lin T, et al. An electron injection promoted highly efficient electrocatalyst of FeNi₃@GR/Fe-NiOOH for oxygen evolution and rechargeable metal – air batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016;4(20):7762–7771. DOI: 10.1039/C6TA01541G.
32. Schulz H, Beck F. Oxidation von 2-propanol an Ti/Cr₂O₃-anoden. *Angewandte Chemie*. 1985;97(12):1047–1048. DOI: 10.1002/ange.19850971209.

Получена 12.03.2025 / исправлена 15.04.2025 / принята 16.04.2025.
Received 12.03.2025 / revised 15.04.2025 / accepted 16.04.2025.

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНАТОВ СТРОНЦИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ВИСМУТА И МАРГАНЦА

Г. П. ШЕВЧЕНКО¹⁾, Н. В. ВАРАПАЙ²⁾, В. А. ЖУРАВКОВ¹⁾, Ю. В. БОКШИЦ¹⁾

¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

²⁾Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси,
пр. Независимости, 68-2, 220072, г. Минск, Беларусь

Аннотация. С помощью твердофазного метода синтеза получены люминофоры $\text{SrAl}_2\text{O}_4 + \text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 : \text{Bi}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$. Исследовано влияние температуры и времени прогрева на фазовый состав конечного продукта и его спектрально-люминесцентные свойства. Показана перспективность способа управления цветовыми характеристиками образцов алюминатов стронция, активированных ионами висмута и марганца, за счет варьирования условий их получения.

Ключевые слова: алюминаты стронция; твердофазный синтез; люминесценция; висмут; марганец.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (задание 2.1.04.01 государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», № гос. регистрации 20210538).

Образец цитирования:

Шевченко ГП, Варапай НВ, Журавков ВА, Бокшиц ЮВ. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства алюминатов стронция, активированных ионами висмута и марганца. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2025;2:21–26.
EDN: JTBVYMK

For citation:

Shevchenko GP, Varapay NV, Zhuravkov VA, Bokshyts YuV. Synthesis and spectral-luminescent properties of strontium aluminates activated by bismuth and manganese ions. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2025;2:21–26. Russian.
EDN: JTBVYMK

Авторы:

Гвидона Петровна Шевченко – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории нанохимии.

Наталья Владимировна Варапай – младший научный сотрудник центра нелинейной оптики и активированных материалов.

Виктор Анатольевич Журавков – научный сотрудник лаборатории нанохимии.

Юлия Валентиновна Бокшиц – кандидат химических наук; старший научный сотрудник лаборатории нанохимии.

Authors:

Gvidona P. Shevchenko, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of nanochemistry.
gvidonashevchenko@gmail.com.

Natalia V. Varapay, junior researcher at the center for nonlinear optics and activated materials.
n.varapay@ifanbel.bas-net.by

Viktor A. Zhuravkov, researcher at the laboratory of nanochemistry.
zhuravkov@gmail.com

Yuliya V. Bokshyts, PhD (chemistry); senior researcher at the laboratory of nanochemistry.
julas106@mail.ru

SYNTHESIS AND SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF STRONTIUM ALUMINATES ACTIVATED BY BISMUTH AND MANGANESE IONS

G. P. SHEVCHENKO^a, N. V. VARAPAY^b, V. A. ZHURAVKOV^a, Yu. V. BOKSHYTS^a

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leningradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

^bB. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus,
68-2 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220072, Belarus

Corresponding author: N. V. Varapay (n.varapay@ifanbel.bas-net.by)

Abstract. Using solid-phase synthesis, $\text{SrAl}_2\text{O}_4 + \text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$: Bi^{3+} , Mn^{4+} luminophores were obtained. The effect of temperature and heating time on the phase composition of the final product and its spectral-luminescent properties were studied. The prospects of the method for controlling the colour characteristics of strontium aluminate samples activated by bismuth and manganese ions by varying the conditions of their synthesis was demonstrated.

Keywords: strontium aluminates; solid-phase synthesis; luminescence; bismuth; manganese.

Acknowledgements. The research was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus (assignment 2.1.04.01 of the state programme of scientific research «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry», state registration No. 20210538).

Введение

К настоящему времени накоплен значительный объем экспериментальных данных об оптических свойствах материалов, активированных ионами Bi^{3+} [1–9]. В публикациях основное внимание уделено изучению люминесцентных свойств неорганических соединений, в частности сложнооксидных систем, в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне. Ранее нами были исследованы спектральнолюминесцентные свойства алюминатов стронция разного состава, активированных ионами Bi^{3+} [10]. Была установлена возможность управления спектром люминесценции, ее интенсивностью и, следовательно, цветовыми характеристиками образцов за счет изменения фазового состава матрицы. Так, при $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм спектр люминесценции образцов $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$: Bi характеризуется одной узкой полосой с $\lambda_{\text{макс}} = 400$ нм (цвет люминесценции сине-фиолетовый), а спектр SrAl_2O_4 : Bi – тремя полосами с $\lambda_{\text{макс}} = 390$ нм, $\lambda_{\text{макс}} = 545$ нм и $\lambda_{\text{макс}} = 754$ нм разной интенсивности (цвет люминесценции лазурно-белый, он может быть интерпретирован как приближающийся к квазибелому). Также появились статьи о люминесценции Bi -содержащих материалов, соактивированных с другими ионами. Согласно литературным данным Bi^{3+} может функционировать как эффективный сенситизатор для ионов Eu^{3+} , Mn^{4+} , Sm^{3+} , Yb^{3+} и Er^{3+} [11–14]. В настоящей работе представлены результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств образцов алюминатов стронция, полученных при использовании системы состава $\text{SrO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ и активированных ионами Bi^{3+} и Mn^{4+} .

Материалы и методы исследования

Образцы алюминатов стронция получали методом твердофазного синтеза. В качестве исходных реагентов использовали Al_2O_3 и SrCO_3 марки «ч. д. а.», в качестве активаторов люминесценции – Bi_2O_3 марки «х. ч.» и MnCO_3 марки «ч. д. а.». Концентрация ионов Bi^{3+} во всех образцах составляла 1,0 ат. % по замещаемому иону Sr^{2+} , концентрация ионов Mn^{2+} – 0,1 ат. % по замещаемому иону Al^{3+} . Для гомогенного распределения исходных реагентов их смеси в соответствии с соотношением SrCO_3 (SrO) : $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ и указанным количеством активаторов тщательно перетирали на протяжении 20 мин в агатовой ступке, помещали в корундовые тигли и подвергали термообработке при температуре 900 °C в течение 2 ч на воздухе. Полученные порошки разделяли на части и прогревали при 1200; 1400 и 1500 °C 2 ч на воздухе в лабораторной печи ЛНТ 08/18 (Nabertherm, Германия), после чего опять тщательно растирали в агатовой ступке. Образцы, прогретые при 1200 °C в течение 2 ч, дополнительно прогревали при 1200 °C 2 и 4 ч.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 (АО «Инновационный центр “Буревестник”», Россия) с использованием CuK_α -излучения и CoK_α -излучения. Морфологию и размеры частиц порошков изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)

на приборе LEO-1420 (*Carl Zeiss*, Германия). Спектры люминесценции (СЛ) образцов регистрировали на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (*Horiba Scientific*, США), в котором в качестве детектора в видимой области спектра использовали пельтье-охлаждаемую кремниевую ПЗС-матрицу Syncerity (*Horiba Scientific*), и исправляли с учетом спектральной чувствительности системы регистрации и распределения спектральной плотности возбуждающего излучения соответственно. Диаграммы цветности получили исходя из спектров люминесценции исследуемых образцов с помощью программного обеспечения OriginPro (*OriginLab Corporation*, США).

Результаты и их обсуждение

По данным рентгенофазового анализа (см. таблицу, рис. 1) независимо от температуры и продолжительности прогрева все образцы, активированные ионами Bi^{3+} и Mn^{2+} , представляют собой в основном двухфазную систему, которая состоит из кубической фазы $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ и моноклинной фазы SrAl_2O_4 с незначительной примесью фазы SrAl_4O_7 , причем последняя фаза отсутствует при прогреве 1200°C в течение 6 ч и при прогреве 1500°C в течение 2 ч. Соотношение двух указанных фаз в процессе термообработки изменяется. Так, с повышением температуры в пределах $1200\text{--}1500^\circ\text{C}$ (время прогрева 2 ч) доля моноклинной фазы SrAl_2O_4 в образцах увеличивается (см. рис. 1). Тот же результат наблюдается и с ростом времени прогрева образцов в диапазоне 2–6 ч (температура прогрева 1200°C) (см. рис. 1).

Данные рентгенофазового анализа синтезированных образцов,
прогретых при разных условиях

X-ray phase analysis data of synthesised samples
heated under different conditions

Номер образца	Состав образца	Температура прогрева, $^\circ\text{C}$	Время прогрева, ч	Фазовый состав
1	$\text{SrO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:1$, 1,0 ат. % Bi^{3+} , 0,1 ат. % Mn^{2+}	1200	2	$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + \text{SrAl}_2\text{O}_4$
2		1200	4	$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + \text{SrAl}_2\text{O}_4$
3		1200	6	$\text{SrAl}_2\text{O}_4 + \text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$
4		1400	2	$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + \text{SrAl}_2\text{O}_4$
5		1500	2	$\text{SrAl}_2\text{O}_4 + \text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$

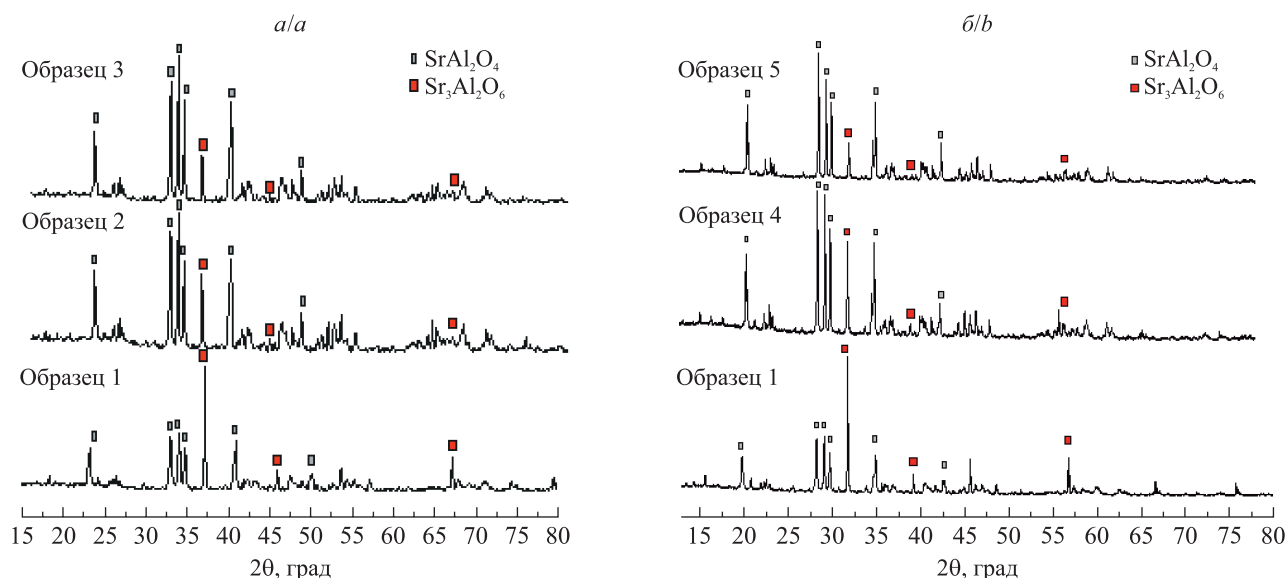


Рис. 1. Рентгенограммы образцов 1, 2, 3, полученные с использованием CoK_α -излучения (а), и образцов 1, 4, 5, полученные с использованием CuK_α -излучения (б)

Fig. 1. XDR patterns of samples 1, 2, 3 obtained using CoK_α -radiation (a) and samples 1, 4, 5 obtained using CuK_α -radiation (b)

СЭМ-снимки исследуемых образцов, полученных при температурной обработке 1200 °С (время прогрева 2 и 6 ч) и 1500 °С (время прогрева 2 ч), представлены на рис. 2. На фотографиях видно, что все образцы состоят из крупных агломератов произвольной формы, размеры которых лежат в пределах от нескольких микрометров до 20 мкм, однако наблюдается тенденция увеличения размеров при более длительной и высокотемпературной обработке.

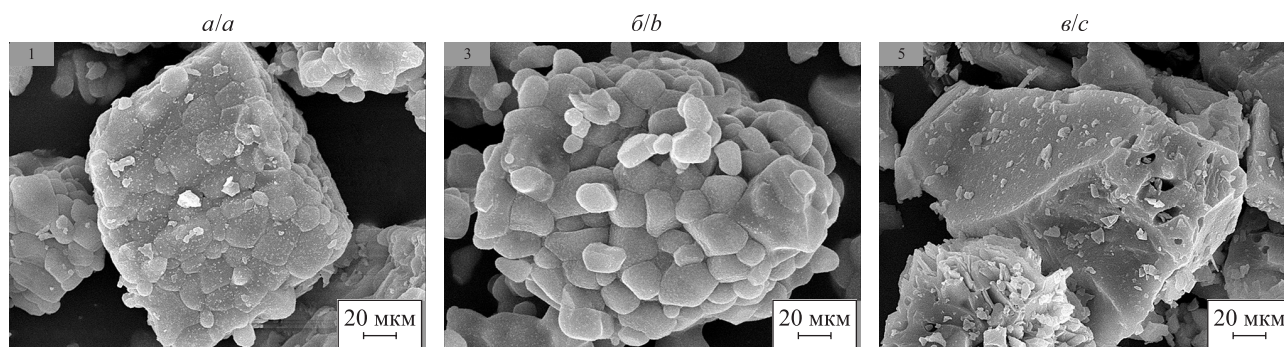


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии образца 1 (а), образца 3 (б), образца 5 (в)

Fig. 2. Scanning electron microscope images of sample 1 (a), sample 3 (b), sample 5 (c)

На рис. 3 показаны спектры люминесценции исследуемых образцов ($\lambda_{\text{возб}} = 315$ нм) в зависимости от условий прогрева. Характер спектров люминесценции образцов алюминатов стронция, активированных ионами Bi^{3+} и Mn^{4+} и прогретых при 1200 °С в течение 2; 4 и 6 ч, идентичен. Данные спектры представляют собой широкополосное излучение в области 375–700 нм, состоящее из двух уширенных полос с максимумами при 407 нм и 536 (558) нм и одной узкой полосы с максимумами при 646; 661 и 678 нм, причем соотношение интенсивностей этих полос изменяется и зависит от длительности прогрева. Так, с увеличением времени прогрева при 1200 °С от 2 до 6 ч интенсивность полосы с $\lambda_{\text{макс}} = 407$ нм уменьшается приблизительно в 2,0 раза, а интенсивность полосы с максимумами при 646; 661 и 678 нм увеличивается в 2,0–2,5 раза. Интенсивность полосы с $\lambda_{\text{макс}} = 536$ (558) нм практически не изменяется. При прогреве образцов выше 1200 °С (см. рис. 3, б) их спектры люминесценции значительно изменяются. Так, в спектрах образцов 4 и 5 отсутствует широкая полоса с максимумом в области 500–600 нм ($\lambda_{\text{макс}} = 540$ нм), а также наблюдаются существенное уменьшение (практически в 5 раз) интенсивности полосы с $\lambda_{\text{макс}} = 408$ нм и ее смещение в коротковолновую область с $\lambda_{\text{макс}} = 382$ нм. Вместе с тем сохраняется полоса с максимумами при 646; 661 и 678 нм, интенсивность которой увеличивается с ростом температуры прогрева образцов.

Наблюдаемые различия в спектрах люминесценции исследуемых образцов влияют на цветовую гамму их излучения, что подтверждается соответствующими им диаграммами цветности (рис. 4 и 5). Так, цвет люминесценции образцов, прогретых при 1200 °С, с увеличением времени прогрева от 2 до 6 ч изменяется от синего до почти белого (см. рис. 4). Цвет люминесценции образцов, прогретых в интервале 1200–1500 °С в течение 2 ч, изменяется от синего до красного (см. рис. 5).

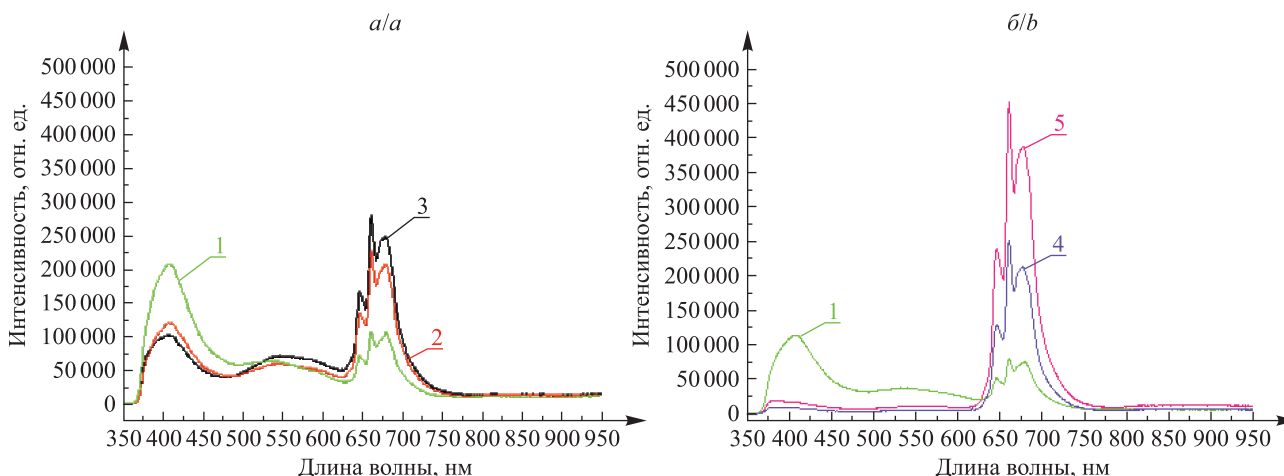


Рис. 3. Спектры люминесценции образцов 1, 2, 3 (а) и образцов 1, 4, 5 (б), $\lambda_{\text{возб}} = 315$ нм

Fig. 3. Luminescence spectra of samples 1, 2, 3 (a) and samples 1, 4, 5 (b), $\lambda_{\text{ex}} = 315$ nm

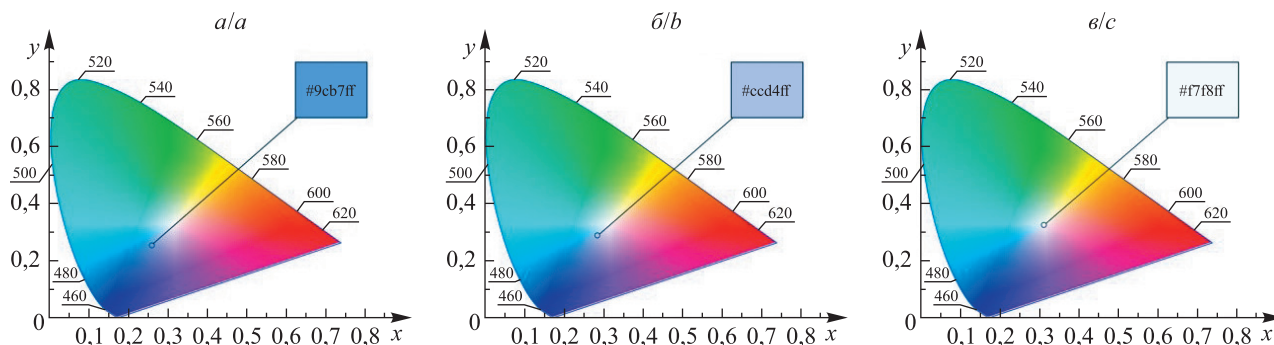


Рис. 4. Диаграммы цветности (цветовое пространство CIE-1931) и цветные характеристики образца 1 (а), образца 2 (б), образца 3 (в)

Fig. 4. Chromaticity diagrams (CIE-1931 colour space) and colour characteristics of sample 1 (a), sample 2 (b), sample 3 (c)

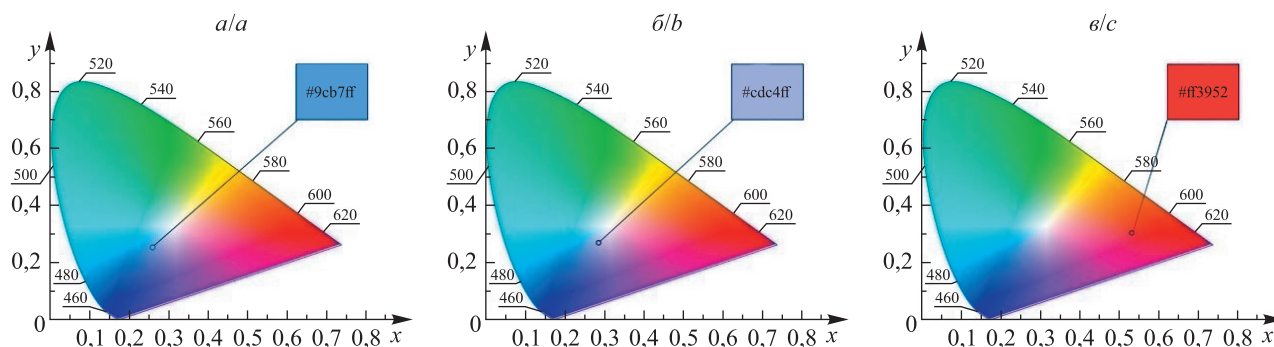


Рис. 5. Диаграммы цветности (цветовое пространство CIE-1931) и цветные характеристики образца 1 (а), образца 4 (б), образца 5 (в)

Fig. 5. Chromaticity diagrams (CIE-1931 colour space) and colour characteristics of sample 1 (a), sample 4 (b), sample 5 (c)

Несмотря на отмеченные выше различия в спектрах люминесценции образцов в зависимости от условий прогрева, обращает на себя внимание присутствие во всех образцах трех типов излучательных центров (в области 385–450 нм, в области 500–600 нм и в области 625–725 нм при $\lambda_{\text{возб}} = 315$ нм), характерных для материалов на основе соединений алюминатов стронция, активированных ионами Bi^{3+} [1; 8–10] и Mn^{4+} [15]. Данный факт указывает на то, что активаторами люминесценции в исследуемых образцах являются ионы Bi^{3+} и Mn^{4+} . Когда ионы Bi^{3+} легируются в решетку алюмината стронция (хозяина) разного состава и разной структурной организации, они могут образовывать центры эмиссии различной концентрации, способные излучать в широком диапазоне длин волн (от ультрафиолетовой (400 нм) до зеленой (545 нм) и оранжевой (754 нм) областей) [8]. В нашем случае две наблюдаемые полосы излучения в спектрах люминесценции образцов в ультрафиолетовой (385–450 нм) и зеленой (500–600 нм) областях с учетом диаграммы уровней энергии для ионов Bi^{3+} [1] можно интерпретировать как точки переходов в состояния, связанные с уровнями $^3\text{P}_1$, $^3\text{P}_2$ и $^1\text{P}_1$ возбужденной конфигурации $6s^1p^1$ (переходы $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$, $^3\text{P}_2$ и $^1\text{P}_1$). Что касается излучения в области 625–725 нм с тремя максимумами, то оно связано с люминесценцией ионов Mn^{4+} , которые образуются при отжиге на воздухе в результате окисления ионов Mn^{2+} и соответствуют переходам $^2\text{T}_1 \rightarrow ^4\text{A}_2$ и $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ [15; 16].

Заключение

Установлено, что синтезированные люминофоры состава $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + \text{SrAl}_2\text{O}_4$, активированные ионами Bi^{3+} и Mn^{4+} , в зависимости от температуры и длительности их прогрева могут излучать как белый, так и красный свет. Проблема однозначного определения причин наблюдаемой зависимости люминесцентных свойств требует дальнейшего исследования и является актуальной для их будущих оптических применений (например, для получения и развития белых светодиодов).

Библиографические ссылки

- Swart HC, Kroon RE. Ultraviolet and visible luminescence from bismuth doped materials. *Optical Materials: X*. 2019;2:100025. DOI: 10.1016/j.omx.2019.100025.
- Wei Y, Gao Z, Yun X, Yang H, Liu Y, Li G. Abnormal Bi^{3+} -activated NIR emission in highly symmetric XAl_2O_9 (X = Ba, Sr, Ca) by selective sites occupation. *Chemistry of Materials*. 2020;32(19):8747–8753. DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c02814.

3. Kang F, Peng M, Lei DY, Zhang Q. Recoverable and unrecoverable Bi³⁺-related photoemissions induced by thermal expansion and contraction in LuVO₄:Bi³⁺ and ScVO₄:Bi³⁺ compounds. *Chemistry of Materials*. 2016;28(21):7807–7815. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b03062.
4. Han J, Pan F, Molokeev MS, Dai J, Peng M, Zhou W, et al. Redefinition of crystal structure and Bi³⁺ yellow luminescence with strong near-ultraviolet excitation in La₃BWO₉:Bi³⁺ phosphor for white light-emitting diodes. *ACS Applied. Materials & Interfaces*. 2018;10(16):13660–13668. DOI: 10.1021/acsami.8b00808.
5. Dong Q, Xiong P, Yang J, Fu Y, Chen W, Yang F, et al. Bismuth activated blue phosphor with high absorption efficiency for white LEDs. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;885:160960. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.160960.
6. Cao R, Fu T, Xu H, Luo W, Peng D, Chen Z, et al. Synthesis and luminescence enhancement of CaTiO₃:Bi³⁺ yellow phosphor by codoping Al³⁺/B³⁺ ions. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;674:51–55. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.02.252.
7. Liu D, Yun X, Dang P, Lian H, Shang M, Li G, et al. Yellow/orange-emitting ABZn₂Ga₂O₇:Bi³⁺ (A = Ca, Sr; B = Ba, Sr) phosphors: optical temperature sensing and white light-emitting diode applications. *Chemistry of Materials*. 2020;32(7):3065–3077. DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c00054.
8. Xiong P, Li Y, Peng M. Recent advances in super broad infrared luminescence bismuth-doped crystals. *iScience*. 2020;23:101578. DOI: 10.1016/j.isci.2020.101578.
9. Chen Q, Jing W, Yeung Y-Y, Yin M, Duan C-K. Mechanisms of bismuth-activated near-infrared photoluminescence – a first-principles study on the MXCl₃. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2021;23:17420–17429. DOI: 10.1039/d1cp01632f.
10. Шевченко ГП, Бокшиц ЮВ, Журавков ВА, Шишко ГВ, Ковель ЕА. Синтез и люминесцентные свойства алюминатов стронция, активированных ионами висмута. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2022;2:3–9. DOI: 10.33581/2520-257X-2022-2-3-9.
11. Lis ON, Belozeroва NM, Kichanov SE, Shevchenko GP, Bokshyts YuV, Zhuravkov VA, et al. Crystal structure of strontium aluminates phosphors containing bismuth oxides. *Chemistry of Inorganic Materials*. 2024;3:100045. DOI: 10.1016/j.cinorg.2024.100045.
12. Wang Y, Guo N, Shao B, Yao C, Ouyang R, Miao Y. Adjustable photoluminescence of Bi³⁺ and Eu³⁺ in solid solution constructed by isostructural end components through composition and excitation-driven strategy. *Chemical Engineering Journal*. 2021; 421(part 2):127735. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127735.
13. Zhou Z, Zhong Y, Xia M, Zhou N, Lei B, Wang J, et al. Tunable dual emission of Ca₃Al₄ZnO₁₀:Bi³⁺, Mn⁴⁺ via energy transfer for indoor plant growth lighting. *Journal of Materials Chemistry C*. 2018;6(33):8914–8922. DOI: 10.1039/C8TC02792G.
14. Arfin H, Kaur J, Sheikh T, Chakraborty S, Nag A. Bi³⁺–Er³⁺ and Bi³⁺–Yb³⁺ codoped Cs₂AgInCl₆ double perovskite near-infrared emitters. *Angewandte Chemie International Edition*. 2020;59(28):11307–11311. DOI: 10.1002/anie.202002721.
15. Chen L, Zhang Y, Fayong L, Zhang W, Deng X, Xue S, et al. The red luminescence of Sr₄Al₁₄O₂₅:Mn⁴⁺ enhanced by coupling with the SrAl₂O₄ phase in the 3SrO·5Al₂O₃ system. *Physica Status Solidi A*. 2013;210(9):1791–1796. DOI: 10.1002/pssa.201329108.
16. Zhang Y, Zeng Z, Li G, Gao P, Li Y, Xia M, et al. Bi³⁺ sensitizer induced efficient deep-red luminescence in Mn⁴⁺-doped 4SrO·7Al₂O₃ toward the applications of plant growth lamp. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2023;302:123122. DOI: 10.1016/j.saa.2023.123122.

Получена 17.04.2025 / принята 02.07.2025.
Received 17.04.2025 / accepted 02.07.2025.

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ КОМПОЗИТНЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ ДИОКСИД ТИТАНА – ПЕНТАОКСИД ВАНАДИЯ В УСЛОВИЯХ ДЕЙСТВИЯ ВЫСОКИХ КОНТАКТНЫХ ДАВЛЕНИЙ

Т. В. СВИРИДОВА¹⁾, В. Б. ЩЕРБАКОВА²⁾, Д. В. СВИРИДОВ¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси,
ул. П. Бровки, 15, 220072, г. Минск, Беларусь

Аннотация. Предложен новый метод получения пленочных фотокатализаторов диоксид титана – пентаоксид ванадия, основанный на механохимической активации смеси дисперсных оксидов в условиях высоких контактных давлений, исключающих возможность паразитного отжига оксидных фаз. Установлено, что наблюдающиеся в случае с полученными таким образом фотокатализаторами процессы повышения фотоактивности и появления наведенной окислительной активности после предварительного облучения обусловлены механохимически стимулированным диспергированием оксидных частиц и их разупорядочением. Отмечено, что данные обстоятельства создают благоприятные условия для формирования тесных гетерооксидных контактов и образования полиморфов пентаоксида ванадия тубулярной морфологии, которые обеспечивают запасание фотоиндуцированного заряда.

Ключевые слова: фотокатализатор; оксид титана; оксид ванадия; тубулены; запасание заряда.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Х23У-013).

Образец цитирования:

Свиридова ТВ, Щербакова ВБ, Свиридов ДВ. Механохимическая активация композитных фотокатализаторов диоксид титана – пентаоксид ванадия в условиях действия высоких контактных давлений. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2025;2:27–32.
EDN: PBCVUZ

For citation:

Sviridova TV, Shcherbakova VB, Sviridov DV. Mechanochemical activation of titanium dioxide – vanadium pentoxide composite photocatalyst under conditions of high contact pressure. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2025;2:27–32. Russian.
EDN: PBCVUZ

Авторы:

Татьяна Викторовна Свиридова – доктор химических наук, профессор; профессор кафедры неорганической химии химического факультета.

Валентина Борисовна Щербакова – младший научный сотрудник.

Дмитрий Вадимович Свиридов – доктор химических наук, член-корреспондент НАН Беларуси, профессор; заведующий кафедрой неорганической химии химического факультета.

Authors:

Tatsiana V. Sviridova, doctor of science (chemistry), full professor; professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

sviridova@bsu.by

Valentina B. Shcherbakova, junior researcher.

valya1998@mail.ru

Dmitry V. Sviridov, doctor of science (chemistry), corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, full professor; head of the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

sviridov@bsu.by

MECHANOCHEMICAL ACTIVATION OF TITANIUM DIOXIDE – VANADIUM PENTOXIDE COMPOSITE PHOTOCATALYST UNDER CONDITIONS OF HIGH CONTACT PRESSURE

T. V. SVIRIDOVA^a, V. B. SHCHERBAKOVA^b, D. V. SVIRIDOV^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bInstitute of Heat and Mass Transfer Named after A. V. Lykov,
National Academy of Sciences of Belarus, 15 P. Browki Street, Minsk 220072, Belarus

Corresponding author: T. V. Sviridova (sviridova@bsu.by)

Abstract. A new method for producing titanium dioxide – vanadium pentoxide thin-film photocatalysts based on the mechanochemical activation of a mixture of dispersed oxides under high mechanical loading has been proposed, excluding the annealing of oxide phases, is proposed. It has been established that the processes of increasing photoactivity and the appearance of photoinduced oxidation activity after preliminary irradiation observed in the case of photocatalysts obtained in this way are due to mechanochemically stimulated dispersion of oxide particles and their disordering. It is noted that these circumstances create favourable conditions for the formation of close heterooxide contacts and the formation of vanadium pentoxide polymorphs of tubular morphology, which ensure the storage of photoinduced charge.

Keywords: photocatalyst; titanium oxide; vanadium oxide; tubulenes; charge storage.

Acknowledgements. This work was supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. X23U-013).

Введение

Традиционным подходом к созданию материалов с функцией самоочистки и самообеззараживания является использование фотокатализаторов на основе широкозонных оксидов, среди которых наиболее перспективным выступает диоксид титана (TiO₂) анатазной модификации благодаря своей фотоактивности, доступности и фотокоррозионной устойчивости [1; 2]. Механизм действия фотокатализаторов на основе TiO₂ базируется на эффективной генерации электронно-дырочных пар при поглощении актиничного излучения, результатом чего служит образование активных форм кислорода (в частности, ОН-радикалов, супероксид-ионов и пероксида водорода), которые выступают в качестве главного действующего фактора, обеспечивающего как окисление органических загрязнителей, так и инактивацию бактерий и вирусов [3; 4]. Недостатком фотокаталитических биоцидных систем на базе TiO₂ является прекращение их действия в темновых условиях, что в существенной мере ограничивает их практическое применение. В то же время фотокаталитическим материалам на основе TiO₂ можно придать наведенную окислительную активность за счет совмещения этого оксида с высшими оксидами молибдена, вольфрама и ванадия [5; 6]. Последние благодаря присущей им редокс-активности могут накапливать фотогенерируемый в TiO₂-матрице заряд, обеспечивая его долговременное хранение за счет формирования устойчивых водородных бронз, стабилизированных ионами водорода, эффективный транспорт которых к восстановленным центрам катионной подрешетки осуществляется по каналам и полостям в оксидном каркасе [7; 8].

Выполненные ранее исследования показали, что эффективность межфазного зарядового транспорта в гетерооксидных композитах анатаз – редокс-активный оксид может быть повышена путем создания большого количества контактов на гетерогранице оксид – оксид. Такой результат может быть достигнут за счет перехода от гетерооксидных пленок, отличающихся статистическим расположением оксидных доменов, к композитам со структурой ядро – оболочка при условии островкового характера оболочечных слоев [3]. Кроме того, было показано, что наиболее эффективным и простым способом создания гетерооксидных композитов с доменной структурой ядро – оболочка является механохимический синтез, базирующийся на использовании традиционных планетарных мельниц [9]. Такое механическое воздействие сопровождается локальным повышением температуры, а также приводит к отжигу TiO₂ (образованию нефоточувствительного брукита) и деградации функциональных групп, в том числе терминальных ОН-групп, на его поверхности, что отрицательно сказывается на общей фотокаталитической активности получаемого композита.

В качестве альтернативы традиционному механохимическому синтезу может рассматриваться механохимическая активация оксидных фаз в условиях действия высокого контактного давления, исключающая локальное поднятие температуры. Ранее было показано, что подобное модифицирование индивидуальных оксидных фаз является эффективным инструментом, обеспечивающим диспергирование оксида и создание на его поверхности химически активных функциональных групп (в частности, терминальных ОН-групп, участвующих в фотокаталитических процессах), а также вызывающим структурные изменения

в оксидном каркасе [10]. Несмотря на многофакторный характер такого модифицирования, можно ожидать, что механохимическая активация смеси высококонцентрированных оксидных золей в условиях действия высоких контактных давлений позволит осуществить целенаправленное формирование гетеро-контактов на границе раздела оксид – оксид благодаря генерации функциональных групп на поверхности оксидных доменов, способных участвовать в создании межфазных контактов. Также она может обеспечить выгодное комбинирование оксидных фаз с точки зрения накопления фотоиндуцированного заряда.

Таким образом, цель настоящего исследования – изучение влияния механохимической активации при действии высоких контактных давлений на смеси суспензий диоксида титана и пентаоксида ванадия (V_2O_5), а также установление особенностей функционирования пленок гетерооксидных композитов в качестве фотокатализаторов.

Материалы и методы исследования

Золи TiO_2 были синтезированы методом аммиачного гидролиза тетрахлорида титана в контролируемых условиях [11]. По данным рентгенографического анализа полученная таким образом кристаллическая оксидная фаза представляла собой анатаз. Электронно-микроскопическое исследование показало, что частицы свежеполученного TiO_2 имели размер около 10 нм и демонстрировали способность к агрегированию с формированием протяженных мультимикронных агрегатов. По этой причине в процессе высушивания при комнатной температуре частицы TiO_2 формировали компактные частицы микронных размеров.

Золи V_2O_5 были получены сольвотермическим методом путем инкубирования 0,2 моль/л раствора ванадиевой кислоты, синтезированной методом ионного обмена, при температуре 100 °С в течение 4 ч. По данным рентгенографического исследования полученная таким образом оксидная фаза представляла собой ксерогель V_2O_5 .

Механохимическая активация концентрированных золей (массовое соотношение оксид – вода поддерживалось на уровне 1 : 1) была выполнена путем медленного прокатывания сферического рабочего тела (шара из стали ШХ15) по поверхности оксидного слоя в течение 30–60 мин (стеклянная подложка). Величина давления в зоне контакта составляла около 39 МПа, скорость движения шарового индентора была равна 1,7 см/с. Особенностью данного метода механохимической активации является возможность приложения к образцу высокого контактного давления при отсутствии локального повышения температуры.

Фотокаталитическую и наведенную окислительную активность пленок индивидуального оксида TiO_2 и гетерооксидных композитов на его основе определяли путем измерения величины диффузного отражения (R) в области поглощения красителя родамина 6G, нанесенного на поверхность фотокатализаторов в количестве $2 \cdot 10^{-8}$ моль/см². Полученные значения оптического отражения пересчитывались в величину, пропорциональную поверхностной концентрации красителя (Γ), по формуле Кубелки – Мунка [12]

$$\Gamma \sim \frac{(1-R)^2}{2R}.$$

Фотокаталитическая активность определялась в ходе ультрафиолетового облучения, а наведенная окислительная активность измерялась в темновых условиях после предварительного облучения в течение 10 мин. Источником излучения служила линия 254 нм ртутной лампы НРК 125W (*Philips*, Нидерланды) (интенсивность светового потока 10 мВт · см⁻²).

Электронно-микроскопическое исследование было выполнено с применением сканирующего электронного микроскопа LEO-1420 (*Carl Zeiss*, Германия). Рентгенофазовый анализ проводился с помощью рентгеновского дифрактометра PANalytic X'Pert PRO MRD с использованием CuK_{α} -излучения.

Результаты и их обсуждение

Выполненное электронно-микроскопическое исследование показало, что результатом механохимического воздействия на индивидуальные золи TiO_2 и V_2O_5 в условиях высоких контактных давлений является существенное изменение габитуса оксидных частиц (рис. 1). Так, в случае использования концентрированных золей TiO_2 , претерпевающих самопроизвольное агрегирование с формированием образований (средний размер составил около 1 мкм (см. рис. 1, а)), результатом локального воздействия высоких давлений является дальнейшее агрегирование оксидных частиц, которые образуют протяженные агрегаты мультимикронных размеров (см. рис. 1, б).

Аналогичным образом в условиях действия высоких контактных давлений протекает агрегирование частиц V_2O_5 . Как и в случае с TiO_2 , в результате механохимической активации золя V_2O_5 наблюдается образование протяженных агрегатов мультимикронных размеров. Отличительной чертой данных агрегатов является наличие существенного вырождения в одном направлении, вследствие чего формируются плоские агрегаты V_2O_5 , возникновение которых обусловлено, как можно предположить, расслоением частиц V_2O_5 на отдельные ламели (см. рис. 1, в и г).

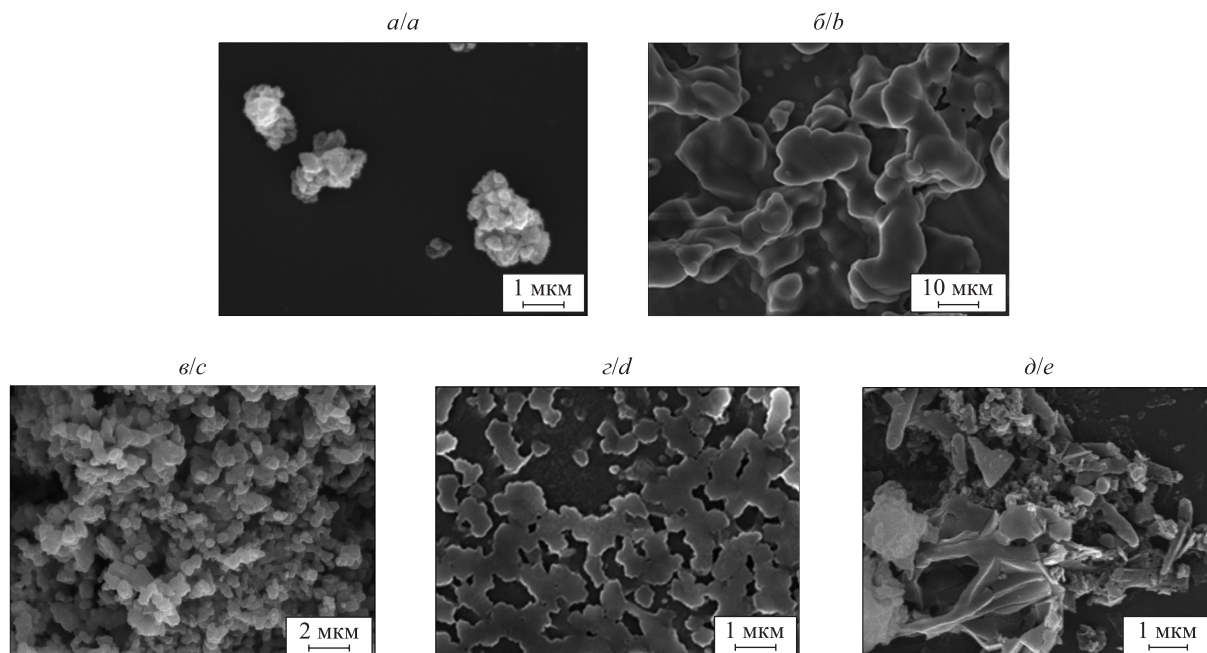


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения оксидных частиц при различных условиях:
а – частицы TiO_2 до механохимической активации; б – частицы TiO_2 после механохимической активации
в течение 30 мин; в – частицы V_2O_5 до механохимической активации;
г – частицы V_2O_5 после механохимической активации в течение 30 мин;
д – композитные частицы $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ после механохимической активации в течение 60 мин

Fig. 1. Scanning electron microscopy images of oxide particles under various conditions:
а – TiO_2 particles before mechanochemical activation; б – TiO_2 particles
after mechanochemical activation for 30 min; в – V_2O_5 particles before mechanochemical activation;
г – V_2O_5 particles after mechanochemical activation for 30 min;
д – $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ composite particles after mechanochemical activation for 60 min

По данным выполненного рентгенографического исследования наблюдающиеся изменения габитуса оксидных частиц в результате механического воздействия в условиях высоких контактных давлений сопровождаются трансформацией кристаллической решетки оксида. Так, в случае с V_2O_5 после механохимической активации рефлексы на рентгеновской дифрактограмме уширяются, что свидетельствует об уменьшении областей когерентного рассеяния структуры оксида, причем часть рефлексов сдвигается в область больших углов как следствие разупорядочения оксидного каркаса (рис. 2). Таким образом, механохимическое воздействие вызывает разупорядочение структуры ксерогеля V_2O_5 и его частичную аморфизацию. Подобные структурные превращения могут быть результатом протекания деполимеризационных процессов, которые стимулированы механохимическим воздействием на сильноконцентрированные оксидные золи, содержащие большое количество связанной и свободной воды.

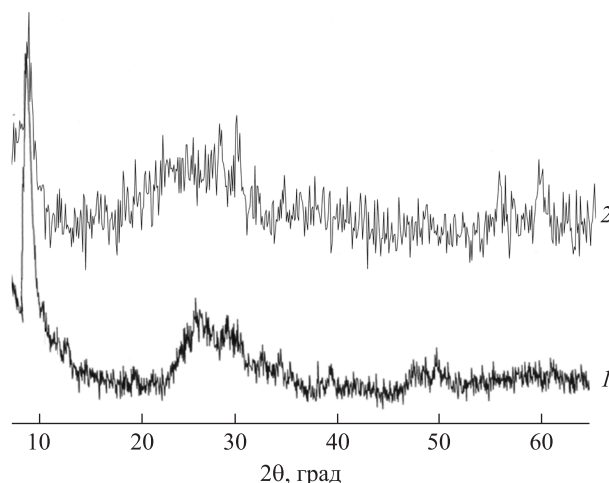


Рис. 2. Рентгенограммы частиц V_2O_5 до механохимической активации в течение 60 мин (1) и после нее (2)
Fig. 2. X-ray diffraction patterns for V_2O_5 particles before mechanochemical activation for 60 min (1) and after it (2)

Механохимическое воздействие на дисперсии TiO_2 и V_2O_5 незначительно сказывается на активности сформированного из них фотокатализатора $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ как по отношению к прямому фотоокислению зондового красителя, так и по отношению к накоплению фотогенерированного заряда (рис. 3). Последний процесс приводит к появлению наведенной окислительной активности в темновых условиях.

Гетерооксидные фотокатализаторы, полученные на основе смеси зольей TiO_2 и V_2O_5 и подвергнувшиеся механохимической активации в условиях действия высоких контактных давлений (см. рис. 3, а, кривая 4), характеризуются высокой фотоактивностью, превышающей почти в 3,5 раза фотоактивность пленок гетерооксидных композитов $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$, полученных на основе смеси зольей и не подвергнувшихся механохимической активации (см. рис. 3, а, кривая 2), и практически в 4,0 раза фотоактивность пленок гетерооксидных композитов $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$, полученных на основе смеси механохимически активированных зольей индивидуальных оксидов (см. рис. 3, а, кривая 3). Для пленок гетерооксидных композитов $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$, возникших в результате использования механохимически активированной смеси оксидных зольей, практически полное окисление (80–85 %) адсорбированного красителя наблюдается уже после активничного облучения в течение 15 мин при примененной интенсивности (см. рис. 3, а, кривая 4).

Для пленок гетерооксидных композитов $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$, полученных на основе смеси зольей и подвергнувшихся механохимической активации, характерна выраженная способность к сохранению наведенной окислительной активности после кратковременного (30 мин) предварительного облучения. Фотокатализаторы такого рода обеспечивают практически количественную (90–95 %) деградацию молекул сорбированного зондового красителя в течение 3 ч после прекращения облучения (см. рис. 3, б, кривая 4).

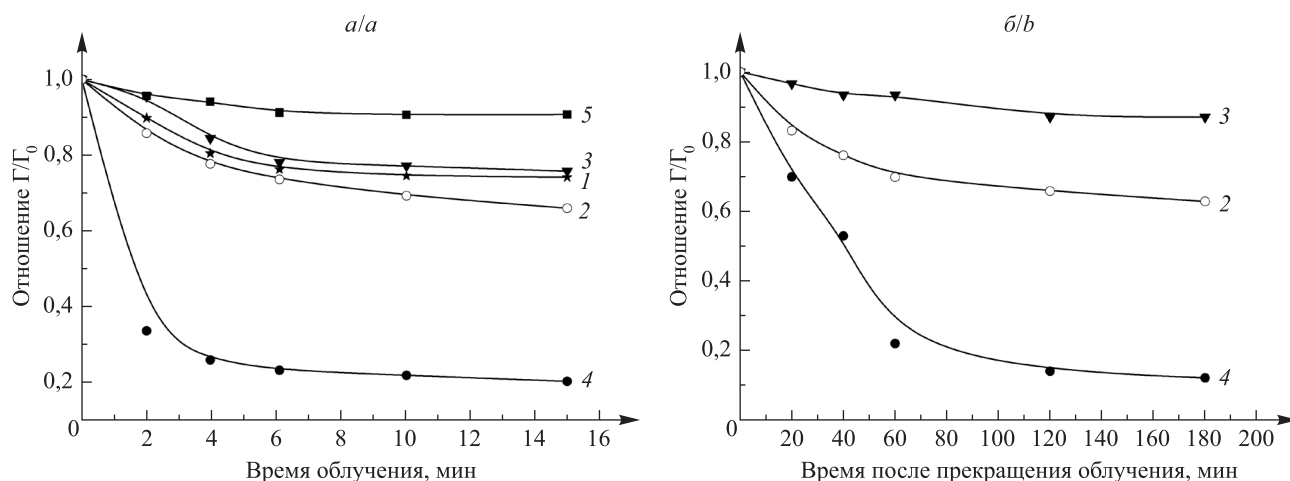


Рис. 3. Кинетика деградации красителя родамина 6G на поверхности оксидных пленок в процессе облучения (а) и после прекращения облучения (б). Принятые обозначения: 1 – пленки TiO_2 ; 2 – пленки гетерооксидных композитов $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$, полученные на основе смеси зольей, при отсутствии механохимической активации; 3 – пленки гетерооксидных композитов $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$, полученные на основе индивидуальных оксидных фаз, при наличии механохимической активации в течение 30 мин; 4 – пленки гетерооксидных композитов $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$, полученные на основе смеси зольей, при наличии механохимической активации в течение 30 мин; 5 – прямое фотоокисление красителя на керамической подложке

Fig. 3. Degradation kinetics of rhodamine 6G dye on the surface of oxide films during irradiation (a) and after irradiation (b). Nomenclature: 1 – TiO_2 films; 2 – $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ heterooxide composite films obtained from a sol mixture in the absence of mechanochemical activation; 3 – $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ heterooxide composite films obtained from individual oxide phases with mechanochemical activation for 30 min; 4 – $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ heterooxide composite films obtained from a sol mixture with mechanochemical activation for 30 min; 5 – direct photooxidation of dye on a ceramic substrate

Наблюдающийся в случае механохимической активации суспендированных смесей TiO_2 и V_2O_5 эффект резкого повышения активности фотокатализатора (как при прямом фотоокислении, так и при постепенном высвобождении накопленного фотогенерированного заряда в темновых условиях с образованием пероксидных соединений, выполняющих роль окисляющего агента) связан с механостимулированным разупорядочением и деполимеризацией фазы V_2O_5 , протекающими через стадию формирования высокоактивных терминальных ОН-групп, подобно тому как это происходит в случае механохимической активации индивидуальных оксидов. В отличие от этого случая результатом присутствия двух оксидных фаз при механохимической активации является не только агломерирование частиц, но и изменение их габитуса, сопровождающееся, с одной стороны, формированием гетерооксидных связей (основы создания тесных гетероконтактов оксид – оксид), а с другой стороны, появлением и ростом структур тубулярной

морфологии, которые наблюдаются на электронно-микроскопических изображениях (см. рис. 1, д). Можно предположить, что образование тубуленов выступает следствием сворачивания ламелей V_2O_5 , сформировавшихся при механохимическом воздействии [10]. Последнее обстоятельство обуславливается слоистой структурой V_2O_5 и, очевидно, играет решающую роль в расширении возможностей по хранению фотогенерированного заряда.

Заключение

Выполненное исследование продемонстрировало возможность получения гетерооксидных композиций $TiO_2 - V_2O_5$ (первая составляющая является фотоактивной, вторая составляющая – аккумулярующей заряд), которые демонстрируют высокую активность как при прямом фотокаталитическом окислении молекул органического красителя, так и при накоплении и постепенном высвобождении фотогенерированного заряда в темновых условиях за счет механохимической активации при высоких давлениях (39 МПа) смеси высококонцентрированных зольей TiO_2 и V_2O_5 , используемых для получения пленочных фотокатализаторов. Механохимическая активация обеспечивает диспергирование оксидных частиц и сопровождается формированием тубулярных оксидных структур, обеспечивающих эффективное накопление фотогенерированного заряда.

Библиографические ссылки

1. Fujishima A, Rao TN, Tryk DA. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2000;1(1):1–21. DOI: 10.1016/S1389-5567(00)00002-2.
2. Agrios AG, Pichat P. State of the art and perspectives on materials and applications of photocatalysis over TiO_2 . *Journal of Applied Electrochemistry*. 2005;35:655–663. DOI: 10.1007/s10800-005-1627-6.
3. Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*. 1995;95(1):69–96. DOI: 10.1021/cr00033a004.
4. Skorb EV, Antanouskaya LI, Belyasova NA, Shchukin DG, Möhwald H, Sviridov DV. Antibacterial activity of thin-film photocatalysts based on metal-modified TiO_2 and $TiO_2 : In_2O_3$ nanocomposite. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008;84(1–2):94–99. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.03.007.
5. Sviridova TV, Sadovskaya LYu, Shchukina EM, Logvinovich AS, Shchukin DG, Sviridov DV. Nanoengineered thin-film $TiO_2/h-MoO_3$ photocatalysts capable to accumulate photoinduced charge. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2016;327:44–50. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2016.04.018.
6. Sviridova TV, Sadovskaya LYu, Konstantinova EA, Belyasova NA, Kokorin AI, Sviridov DV. Photoaccumulating $TiO_2 - MoO_3$, $TiO_2 - V_2O_5$, and $TiO_2 - WO_3$ heterostructures for self-sterilizing systems with the prolonged bactericidal activity. *Catalysis Letters*. 2019;149(4):1147–1153. DOI: 10.1007/s10562-019-02706-w.
7. Konstantinova EA, Kokorin AI, Minnekhanov AA, Sviridova TV, Sviridov DV. EPR study of photoexcited charge carrier behavior in TiO_2/MoO_3 and $TiO_2/MoO_3 : V_2O_5$ photocatalysts. *Catalysis Letters*. 2019;149(8):2256–2267. DOI: 10.1007/s10562-019-02830-7.
8. Свиридова ТВ, Садовская ЛЮ, Кокорин АИ, Константинова ЕА, Агабеков БЕ, Свиридов ДВ. Фотоаккумулирующие пленочные системы на основе наногетероструктур TiO_2/MoO_3 и $TiO_2/MoO_3 : V_2O_5$. *Химическая физика*. 2017;36(4):81–87. DOI: 10.7868/S0207401X1704015X.
9. Кокорин АИ, Свиридова ТВ, Колбанёв ИВ, Садовская ЛЮ, Дегтярёв ЕН, Воробьёва ГА и др. Строение и фотокаталитические свойства нанокомпозитов TiO_2/MoO_3 и TiO_2/V_2O_5 , полученных методом механохимической активации. *Химическая физика*. 2018;37(4):100–106. DOI: 10.7868/S0207401X1804012X.
10. Щербакова ВБ, Свиридова ТВ, Свиридов ДВ, Агабеков БЕ. Механохимическая структурная наноинженерия гетерооксидных фотокатализаторов TiO_2/V_2O_5 , обеспечивающих аккумуляцию фотоиндуцированного заряда. *Доклады Национальной академии наук Беларуси*. 2024;68(3):207–213. DOI: 10.29235/1561-8323-2024-68-3-207-213.
11. Skorb EV, Ustinovich EA, Kulak AI, Sviridov DV. Photocatalytic activity of $TiO_2 : In_2O_3$ nanocomposite films towards the degradation of arylmethane and azo dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2008;193(2–3):97–102. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2007.06.012.
12. Wendlandt WW, Hecht HG. *Reflectance spectroscopy*. New York: Interscience Publishers; 1966. 298 p. (Chemical analysis; volume 21).

Получена 18.04.2025 / принята 12.05.2025.
Received 18.04.2025 / accepted 12.05.2025.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА
НА МЕЗОПОРИСТЫХ ПЛЕНКАХ TiO_2 , In_2O_3 И $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ А. М. МАЛЬТАНОВА¹⁾, Т. В. ГАЕВСКАЯ¹⁾, А. Ю. КУРЕНКОВА²⁾,
А. А. САРАЕВ²⁾, С. К. ПОЗНЯК¹⁾¹⁾ Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь²⁾ Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090, г. Новосибирск, Россия

Аннотация. Пленки индивидуальных оксидов TiO_2 , In_2O_3 и их композитов $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ получены путем нанесения зольей на вращающуюся подложку с последующим прогревом при 200 и 450 °С. С использованием методов сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света установлено, что образцы после прогрева обладают мезопористой структурой с неупорядоченным распределением пор и состоят из нанокристаллитов TiO_2 и In_2O_3 размером 5–15 нм. В ходе исследования электрохимической активности полученных пленок в реакции восстановления кислорода в щелочной среде методом циклической вольтамперометрии выявлено, что эффективность протекания реакции восстановления кислорода на электродах TiO_2 , In_2O_3 и $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ определяется природой оксида, составом композитных систем, а также зависящими от температуры прогрева состоянием поверхности пленок и размером нанокристаллитов оксидов, которые влияют на транспорт носителей заряда от подложки через оксидный слой к адсорбированным из раствора реагентам.

Ключевые слова: диоксид титана; оксид индия(III); композит; пленка; электрокатализ; восстановление кислорода.

Благодарность. Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» на 2021–2025 гг. (научно-исследовательская работа 2.1.04.02). Авторы выражают признательность О. В. Королик за помощь в проведении исследований.

Образец цитирования:

Мальтанова АМ, Гаевская ТВ, Куренкова АЮ, Сараев АА, Позняк СК. Электрокатализ реакции восстановления кислорода на мезопористых пленках TiO_2 , In_2O_3 и $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2025;2:33–39.
EDN: QFYIVA

For citation:

Maltanova HM, Gaevskaya TV, Kurenkova AYU, Saraev AA, Poznyak SK. Electrocatalysis of oxygen reduction reaction on mesoporous TiO_2 , In_2O_3 and $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ films. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2025;2:33–39. Russian.
EDN: QFYIVA

Авторы:

Анна Михайловна Мальтанова – кандидат химических наук, доцент; старший научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Татьяна Васильевна Гаевская – кандидат химических наук, доцент; заведующий лабораторией химии тонких пленок.

Анна Юрьевна Куренкова – кандидат химических наук; научный сотрудник отдела гетерогенного катализа.

Андрей Александрович Сараев – кандидат физико-математических наук; научный сотрудник отдела исследования катализаторов.

Сергей Кондратьевич Позняк – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Authors:

Hanna M. Maltanova, PhD (chemistry), docent; senior researcher at the laboratory of thin films chemistry.

annamaltanova@gmail.com

Tatiana V. Gaevskaya, PhD (chemistry), docent; head of the laboratory of thin films chemistry.

gaevskayatv@bsu.by

Anna Yu. Kurenkova, PhD (chemistry); researcher at the department of heterogeneous catalysis.

kurenkova@catalysis.ru

Andrey A. Saraev, PhD (physics and mathematics); researcher at the department of catalysts study.

asaraev@catalysis.ru

Sergey K. Poznyak, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of thin films chemistry.

poznyak@bsu.by

ELECTROCATALYSIS OF OXYGEN REDUCTION REACTION ON MESOPOROUS TiO_2 , In_2O_3 AND $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ FILMS

H. M. MALTANAVA^a, T. V. GAEVSKAYA^a, A. Yu. KURENKOVA^b,
A. A. SARAEV^b, S. K. POZNYAK^a

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leningradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

^bBorisevsk Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
5 Akademika Lavrentjeva Avenue, Novosibirsk 630090, Russia

Corresponding author: H. M. Maltanova (annamaltanova@gmail.com)

Abstract. Films of individual oxides TiO_2 , In_2O_3 and $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ composites have been obtained from sols via spin-coating technique with subsequent annealing at 200 and 450 °C. Using scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and Raman spectroscopy, it was established that the samples after annealing have a mesoporous structure with a disordered pore distribution and consist of TiO_2 and In_2O_3 nanocrystallites 5–15 nm in size. During the study of the electrochemical activity of the obtained films in the oxygen reduction reaction in an alkaline medium using the cyclic voltammetry method, it was revealed that the efficiency of the oxygen reduction reaction on TiO_2 , In_2O_3 and $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ electrodes is determined by the nature of the oxide, the TiO_2 and In_2O_3 ratio in composite systems, as well as the film surface condition and the size of the oxide nanocrystallites, which affect the transport of charge carriers from the substrate through the oxide layer to the adsorbed reagents from the solution.

Keywords: titanium dioxide; indium(III) oxide; composite; film; electrocatalysis; oxygen reduction.

Acknowledgements. This work was carried out within the framework of the state programme of scientific research «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry» for 2021–2025 (research work 2.1.04.02). The authors express their gratitude to O. V. Korolik for her assistance with the research.

Введение

Электрокатализ реакции восстановления кислорода (РВК) на оксидах переходных металлов привлекает внимание исследователей в контексте разработки новых электрокаталитических систем, а также поиска материала – носителя активной фазы, который должен сочетать ряд физико-химических свойств (высокая проводимость, химическая стойкость, большая удельная площадь поверхности, низкая стоимость и т. д.) [1; 2]. Интерес к изучению РВК обусловлен ее важной ролью в различных устройствах преобразования и хранения энергии (топливные элементы, фотоэлектрохимические преобразователи солнечной энергии, литий-воздушные аккумуляторы и др.) [3; 4]. Вместе с тем низкая скорость данной реакции в обычных условиях определяет необходимость оптимального выбора электрокаталитически активного электрода [5]. В настоящее время лучшими электрокатализаторами восстановления кислорода считаются дорогостоящие платиновые металлы благодаря их высокой каталитической активности и широкому диапазону рабочих условий [6–8]. Однако высокая стоимость и ограниченная доступность платины для промышленного производства тормозят широкое применение данных катализаторов [5]. В связи с этим перед учеными остро стоит проблема создания электрокаталитически активных электродов, не содержащих больших количеств платины. Привлекательной альтернативой платиновым металлам являются оксиды переходных металлов благодаря их сравнительно высокой каталитической активности по отношению к РВК в щелочных средах [1; 9].

Диоксид титана (TiO_2) и оксид индия(III) (In_2O_3) выделяются среди других оксидов переходных металлов высокой фотокаталитической активностью, химической стойкостью в щелочной среде, механической прочностью, а также возможностью легко регулировать их структуру и морфологию [10; 11]. Изучению электрокаталитической активности TiO_2 в РВК посвящены многочисленные исследования [12–15]. Показано, что эффективность протекания реакции на пленках TiO_2 определяется их структурой, морфологией, пористостью, а также концентрацией дефектных состояний в кристаллической решетке TiO_2 [12–15]. Электрокаталитическая активность In_2O_3 в РВК исследована в значительно меньшей степени [16]. В то же время высокая электропроводность данного оксида, обусловленная наличием большого количества кислородных вакансий, делает его привлекательным материалом для электрокаталитических применений. В ряде работ был показан синергизм влияния различных концентраций TiO_2 и In_2O_3 на фотокаталитические свойства гетероструктуры $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ [11; 17; 18]. Благодаря тому, что энергия дна зоны проводимости у In_2O_3 ниже, чем у TiO_2 , появляется возможность переноса неравновесных электронов с TiO_2 на In_2O_3 . К настоящему времени установлено, что композиты $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ проявляют высокую фотокаталитическую активность в отношении окисления органических соединений, однако электрокаталитические свойства этих гетероструктур изучены недостаточно.

Целью данной работы является исследование электрокаталитической активности мезопористых нанокристаллических пленок TiO_2 , In_2O_3 и $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ в РВК в щелочной среде.

Материалы и методы исследования

Золь TiO_2 получали контролируемым гидролизом раствора TiCl_4 по методике, описанной в статье [19]. Согласно стандартной процедуре к 250 см^3 0,5 моль/л раствора TiCl_4 , подкисленного соляной кислотой, добавляли 12,5 % раствор аммиака до достижения pH 5. Полученный осадок отмывали центрифугированием, затем добавляли небольшое количество концентрированной азотной кислоты и диспергировали суспензию ультразвуковым диспергатором для получения стабильного прозрачного золя гидратированного оксида титана. Устойчивый золь $\text{In}(\text{OH})_3$ получали гидролизом 0,25 моль/л раствора $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ водным раствором аммиака до достижения pH 8. Осадок $\text{In}(\text{OH})_3$ промывали дистиллированной водой и обрабатывали ультразвуком согласно схеме синтеза, описанной в статье [18].

Мезопористые пленочные электроды на основе TiO_2 и In_2O_3 получали нанесением на вращающиеся титановые подложки коллоидных растворов TiO_2 , $\text{In}(\text{OH})_3$, а также смеси коллоидов TiO_2 и $\text{In}(\text{OH})_3$, содержащих 25; 50 и 75 мас. % TiO_2 . Полученные образцы прогревали при 170°C в течение 20 мин в целях закрепления пленки на поверхности подложки. Для получения пленок достаточной толщины нанесение золь и последующий прогрев повторяли 4 раза. Далее полученные образцы прогревали при 200 и 450°C в течение 1 ч на воздухе в целях формирования нанокристаллической структуры.

Размеры нанокристаллитов в полученных золях, а также морфологию и толщину оксидных пленок исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопов Hitachi H-9000 и Hitachi S-4800 (Япония) соответственно. Фазовый состав определяли с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС записывали при комнатной температуре с применением конфокального спектрометра Nanofinder HE (*LOTIS III*, Беларусь – Япония). Регистрация спектров осуществлялась по схеме обратного рассеяния. Использовалось возбуждение излучением твердотельного лазера с длиной волны 532 нм. Разрешение спектрометра составляло $2,5 \text{ см}^{-1}$. Подводимая к образцу оптическая мощность была равна 2 мВт, а диаметр возбуждающего лазерного луча составлял около 1 мкм.

Электрокаталитическую активность оксидных пленок исследовали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) на потенциостате-гальваностате Autolab PGSTAT 302N (*Eco Chemie*, Нидерланды). Измерение циклических вольтамперограмм проводили в насыщенном кислороде 0,1 моль/л растворе КОН в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке с ртутно-оксидным (Hg/HgO) электродом сравнения (*Radiometer Analytical*, Франция), заполненным 1 моль/л раствором КОН (все потенциалы в работе приведены относительно данного электрода сравнения), и вспомогательным электродом, изготовленным из платиновой фольги. Скорость развертки потенциала составляла 10 мВ/с.

Результаты и их обсуждение

При нанесении на вращающуюся подложку коллоидных растворов формируются однородные пленки, которые при прогреве трансформируются в нанокристаллические пленки TiO_2 , In_2O_3 и $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ с мезопористой структурой (рис. 1). На микрофотографиях поверхности пленок TiO_2 и In_2O_3 можно различить нанопоры, средний размер которых составляет 5 и 15 нм соответственно. Исследования фрагментов пленок TiO_2 методом ПЭМ показали, что они состоят из нанокристаллитов TiO_2 , которые собраны в крупные агрегаты (рис. 2, а). Согласно данным ПЭМ высокого разрешения средний размер нанокристаллитов TiO_2 составляет 5 нм. Пленки In_2O_3 , полученные из золя $\text{In}(\text{OH})_3$, после прогрева при 200°C состоят из нанокристаллитов In_2O_3 размером 9–15 нм (рис. 2, б). Толщина полученных пленок составляет 350–400 нм.

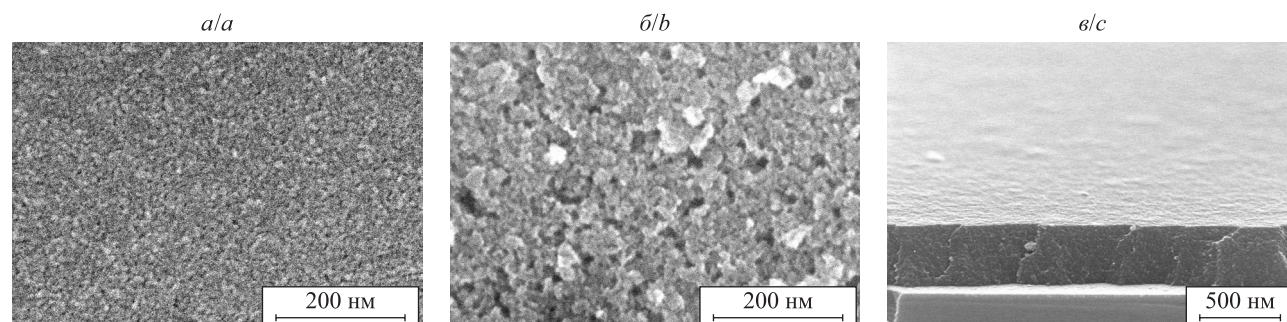


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии пленок TiO_2 и In_2O_3 , прогретых при 200°C :
а, б – поверхность пленок TiO_2 и In_2O_3 соответственно; в – скол пленки TiO_2

Fig. 1. Scanning electron microscopy images of TiO_2 and In_2O_3 films heated at 200°C :
а, б – surface of TiO_2 and In_2O_3 films, respectively; в – cross section of TiO_2 film

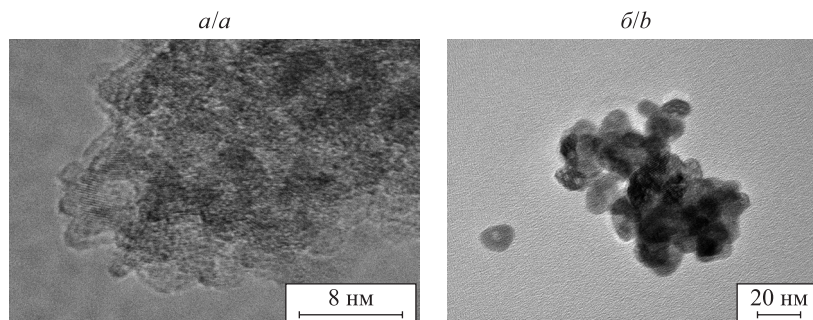


Рис. 2. ПЭМ-микрофотографии нанокристаллитов TiO_2 (а) и In_2O_3 (б)

Fig. 2. Transmission electron microscopy images of TiO_2 (a) and In_2O_3 (b) nanocrystallites

На рис. 3 представлены спектры КРС порошков и пленок TiO_2 , In_2O_3 , а также композитных пленок $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$, полученных из золь и прогретых при 200 и 450 °С. Спектры КРС мезопористой пленки TiO_2 и порошка TiO_2 , полученного из золя, демонстрируют колебания, характерные для кристаллической решетки анатаза: 151; 199; 396; 511 и 629 cm^{-1} . Согласно литературным данным в спектрах КРС коммерческого порошка поликристаллического анатаза наблюдаются пять пиков (при 144 (очень интенсивный); 200; 399; 518 и 639 cm^{-1}) [20]. Сдвиг максимума наиболее интенсивного пика при 144 cm^{-1} ($E_{g(1)}$) в сторону больших частот, а также уширение и сдвиги других пиков (B_{1g} , $A_{1g} + B_{1g}$, $E_{g(3)}$) в случае с нанокристаллическими пленками можно связать с наноразмерными эффектами [20] и наличием деформаций сжатия. Аналогичная тенденция отмечалась и в работах других авторов (см. [20; 21]). Пленки In_2O_3 , полученные из золя $\text{In}(\text{OH})_3$ и прогретые при 200 и 450 °С, состоят из нанокристаллического оксида индия(III) с объемно центрированной кубической решеткой. В спектрах КРС образца In_2O_3 , прогретого при 200 °С, были зарегистрированы две линии (при 127 и 302 cm^{-1}), относящиеся к деформационным колебаниям связи $\text{O} - \text{In} - \text{O}$. Прогрев при 450 °С приводил к появлению дополнительных линий при 130; 306; 363; 481; 493 и 627 cm^{-1} , связанных с валентными колебаниями связей $\text{O} - \text{In} - \text{O}$ и $\text{In} - \text{O} - \text{In}$ [22; 23] (см. рис. 3, а). В спектрах КРС композитных пленок $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ присутствуют пики, относящиеся к характеристическим колебаниям связей TiO_2 и In_2O_3 , а также появляется дополнительная линия при 241 cm^{-1} , характерная для кристаллической решетки рутила [15]. Появление данной линии фиксировалось и для образца In_2O_3 , прогретого при 450 °С (см. рис. 3, б). Оно может быть связано с формированием тонкой термической пленки TiO_2 (рутил) под слоем In_2O_3 при прогреве. В композитах относительная интенсивность линий при 151 и 511 cm^{-1} , относящихся к симметричным валентным и несимметричным деформационным колебаниям связи $\text{Ti} - \text{O}$, уменьшается, что может быть обусловлено формированием связи $\text{Ti} - \text{O} - \text{In}$.

На рис. 4 представлены квазистационарные циклические вольтамперограммы РВК в щелочном растворе, полученные на электродах TiO_2 , In_2O_3 и $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$. Для электрода TiO_2 , прогретого при 200 °С, характерен рост катодного тока, связанного с РВК, при потенциалах отрицательнее –0,8 В (см. рис. 4, а), при этом на поляризационных кривых наблюдаются две волны тока с максимумами при –0,98 и –1,20 В. Следует отметить, что вторая волна наблюдается только на вольтамперограммах, полученных на мезопористых электродах TiO_2 или композитных электродах с низким содержанием In_2O_3 . Увеличение температуры прогрева электрода TiO_2 до 450 °С приводит к снижению перенапряжения РВК примерно на 100 мВ. Для электродов In_2O_3 , прогретых при 200 °С, РВК начинается при существенно более отрицательных потенциалах ($E < -1,2$ В). Увеличение температуры прогрева электродов In_2O_3 до 450 °С приводит к существенному сдвигу максимума катодной волны РВК в область более положительных значений потенциалов приблизительно на 500 мВ (см. рис. 4, б). В случае с композитными электродами $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$, прогретыми при 200 °С, волна РВК последовательно сдвигается в катодную сторону по мере увеличения содержания In_2O_3 в композите (см. рис. 4, а). В то же время для композитов, прогретых при 450 °С, наблюдается более сложная зависимость: наибольшим перенапряжением РВК обладает композит, содержащий 75 мас. % TiO_2 , а наименьшим – чистый In_2O_3 (см. рис. 4, б). Кроме того, установлено, что потенциал переднего фронта волны РВК хорошо коррелирует с потенциалом начала фототока (E_{on}) на электродах TiO_2 , In_2O_3 и $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$, измеренным в работе [11]. Следует отметить, что значение E_{on} позволяет оценить энергетическое положение дна зоны проводимости оксидов, т. е. энергию электронов, при участии которых протекают процессы электровосстановления, в том числе процесс восстановления кислорода [11]. Характерно, что потенциал начала фототока для композита, содержащего 75 мас. % TiO_2 и прогретого при 450 °С, более отрицательный, чем для TiO_2 и других композитов, прогретых при той же температуре. Вместе с тем композит $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$, содержащий 25 мас. % TiO_2 , демонстрирует потенциал начала фототока примерно на 0,15 В положительнее, чем электрод TiO_2 [11]. При увеличении температуры прогрева чистого In_2O_3 от 200 до 450 °С потенциал начала фототока сдвигается в область более положительных значений приблизительно на 600 мВ [24] по аналогии со сдвигом волны РВК на этих электродах.

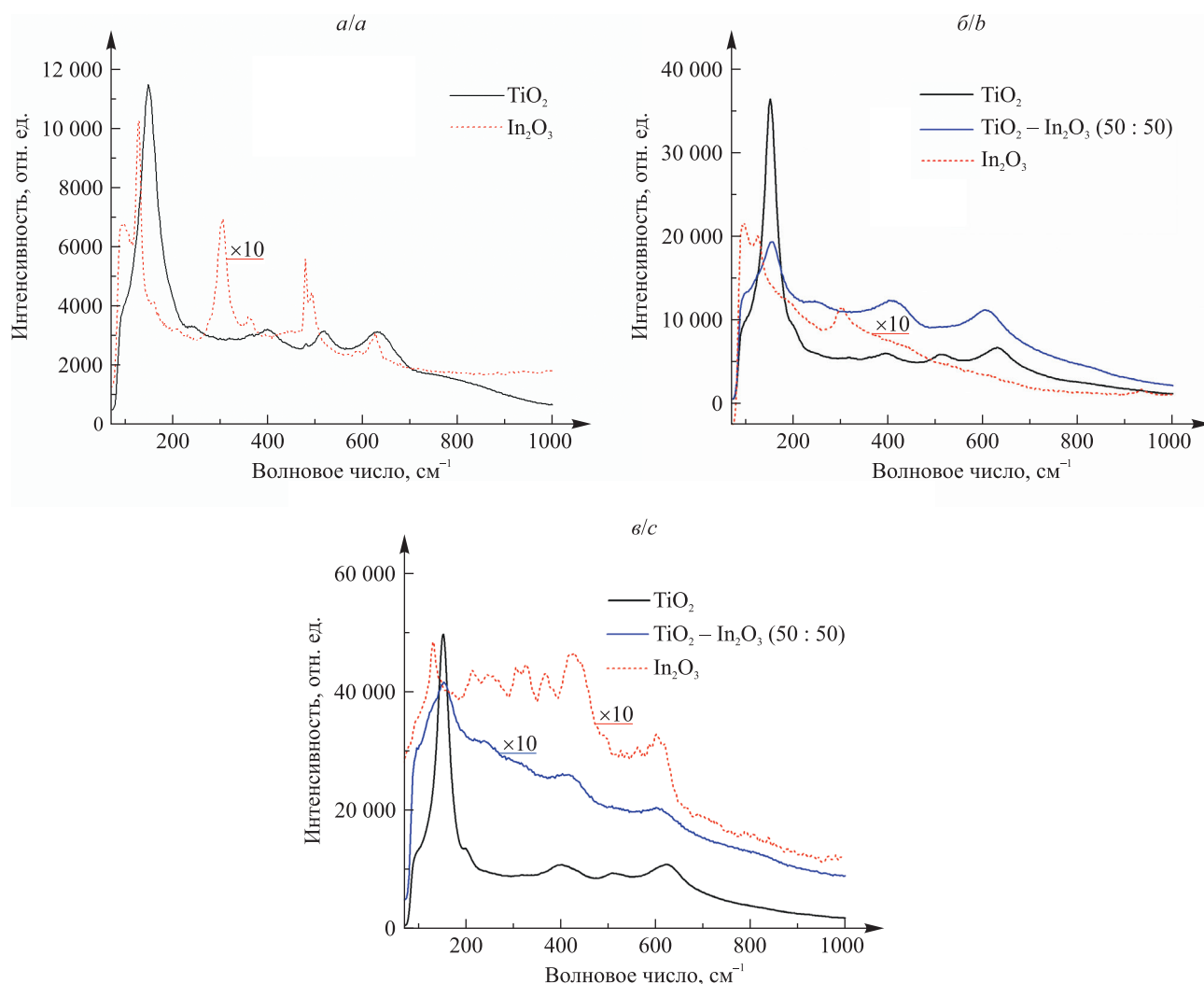


Рис. 3. Спектры КРС для порошков TiO_2 и In_2O_3 (а) и пленок TiO_2 , In_2O_3 и $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ (б, в), прогретых при 200 °С (б) и 450 °С (а, в)

Fig. 3. Raman spectra for powders of TiO_2 and In_2O_3 (a) and films of TiO_2 , In_2O_3 and $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ (b, c) heated at 200 °C (b) and 450 °C (a, c)

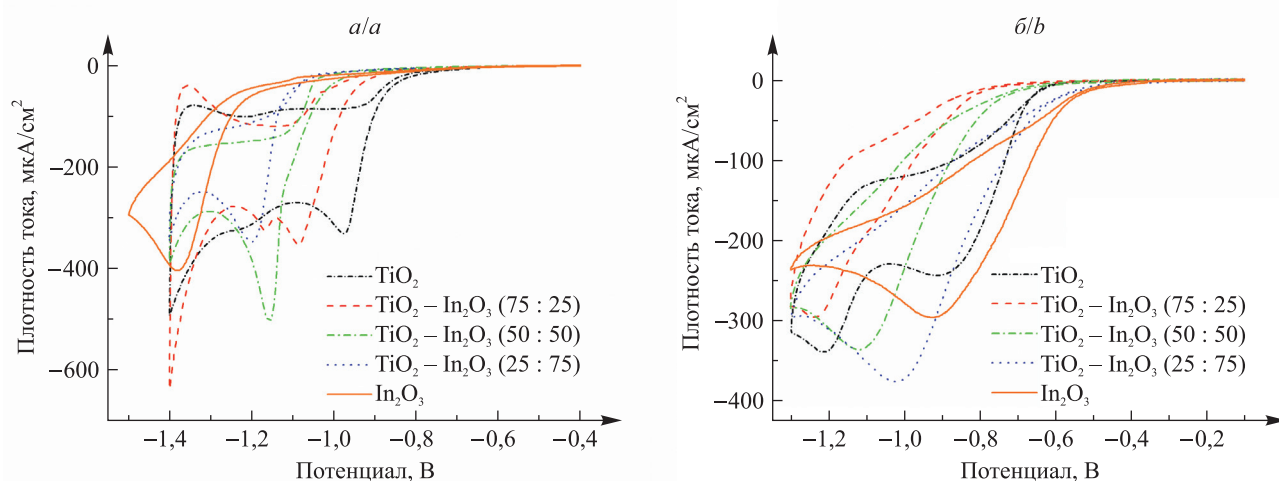


Рис. 4. ЦВА-кривые восстановления кислорода в 0,1 моль/л растворе KOH на электродах TiO_2 , In_2O_3 и $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$, прогретых при 200 °С (а) и 450 °С (б)

Fig. 4. CV curves of oxygen reduction in 0.1 mol/L KOH solution on TiO_2 , In_2O_3 and $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ electrodes annealed at 200 °C (a) and 450 °C (b)

Сложное электрохимическое поведение композитных электродов $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ в РВК можно объяснить особенностями состава и структуры оксидной пленки, влияющими на транспорт носителей заряда и распределение общего скачка потенциала в наноструктурированных образцах в условиях внешней поляризации. Важно отметить, что в наноструктурированных пленках транспорт основных носителей заряда (электронов) через пленку осуществляется по прыжковому механизму, когда границы раздела между нанокристаллитами лимитируют скорость переноса электронов. Из данных измерений проводимости, представленных в работе [11], следует, что транспорт носителей заряда в композитах $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$, прогретых при 450 °С, осуществляется в основном через частицы In_2O_3 , имеющие существенно более низкое удельное сопротивление по сравнению с частицами TiO_2 . Увеличение содержания In_2O_3 в составе композита до 50 мас. % приводит к резкому увеличению проводимости композитов, что связано с достижением порога перколяции, обусловленного образованием бесконечных трехмерных кластеров взаимодействующих наночастиц In_2O_3 . Однако пленки In_2O_3 , прогретые при более низкой температуре (200 °С), имеют значительно более высокое удельное сопротивление вследствие меньшей кристалличности, а также большого количества гидроксильных групп на поверхности нанокристаллитов In_2O_3 , которые препятствуют прыжковому транспорту электронов между нанокристаллитами при движении от подложки к поверхности электрода. Таким образом, в случае с композитами, прогретыми при 200 °С, транспорт электронов от подложки через оксидный слой к адсорбированному из раствора кислороду может осуществляться в основном через наночастицы TiO_2 .

Заключение

Получены однородные наноструктурированные электроды TiO_2 , In_2O_3 и $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ и исследована их электрокаталитическая активность в РВК в щелочной среде. С использованием метода СЭМ установлено, что сформированные оксидные пленки характеризуются мезопористой структурой с неупорядоченным распределением пор и имеют толщину 350–400 нм. С помощью метода спектроскопии КРС выявлено, что пленки после прогрева при 200 и 450 °С имеют нанокристаллическую структуру и что они представлены фазой анатаза (пленка TiO_2) и фазой оксида индия(III) с объемно центрированной кубической решеткой (пленка In_2O_3), а также смесью этих фаз (композит $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$). Показано, что эффективность протекания РВК на электродах TiO_2 , In_2O_3 и $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ определяется природой оксида, составом композитных систем, состоянием поверхности и размером нанокристаллитов оксидов, которые влияют на транспорт носителей заряда от подложки через оксидный слой к адсорбированным из раствора реагентам. На пленке In_2O_3 и композите $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ (25 : 75), прогретых при 450 °С, процесс электровосстановления кислорода протекает с наименьшим перенапряжением по сравнению с другими исследованными образцами. В случае с пленками $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$, прогретыми при 200 °С, эффективность РВК уменьшается по мере увеличения содержания In_2O_3 в композите. Из электрохимических и фотоэлектрохимических измерений следует, что перенос электронов в композитных системах $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$, прогретых при 450 °С, осуществляется в основном через взаимодействующие частицы In_2O_3 и резко облегчается при образовании бесконечного трехмерного кластера из них. В случае с композитами, прогретыми при 200 °С, транспорт электронов осуществляется в основном через наночастицы TiO_2 .

Библиографические ссылки

1. Bonnefont A, Ryabova AS, Schott T, Kéranguéven G, Istomin SYa, Antipov EV, et al. Challenges in the understanding oxygen reduction electrocatalysis on transition metal oxides. *Current Opinion in Electrochemistry*. 2019;14:23–31. DOI: 10.1016/j.coelec.2018.09.010.
2. Xue Y, Sun S, Wang Q, Dong Z, Liu Z. Transition metal oxide-based oxygen reduction reaction electrocatalysts for energy conversion systems with aqueous electrolytes. *Journal Materials Chemistry A*. 2018;6(23):10595–10626. DOI: 10.1039/C7TA10569J.
3. Li D, Lv H, Kang Y, Markovic NM, Stamenkovic VR. Progress in the development of oxygen reduction reaction catalysts for low-temperature fuel cells. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*. 2016;7:509–532. DOI: 10.1146/annurev-chembioeng-080615-034526.
4. Calvo EJ, Mozshukhina N. A rotating ring disk electrode study of the oxygen reduction reaction in lithium containing non aqueous electrolyte. *Electrochemistry Communications*. 2013;31:56–58. DOI: 10.1016/j.elecom.2013.03.005.
5. Qin J, Zhang Y, Leng D, Feng Y. The enhanced activity of Pt – Ce nanoalloy for oxygen electroreduction. *Scientific Reports*. 2020;10:14837. DOI: 10.1038/s41598-020-71965-0.
6. Erikson H, Antoniasini RM, Solla-Gullón J, Torresi RM, Tammeveski K, Feliu JM. Oxygen electroreduction on small (<10 nm) and {100}-oriented Pt nanoparticles. *Electrochimica Acta*. 2022;403:139631. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.139631.
7. Shao M, Chang Q, Dodelet J-P, Chenitz R. Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Chemical Reviews*. 2016;116(6):3594–3657. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00462.
8. Hussain S, Erikson H, Kongi N, Sarapu A, Solla-Gullón J, Maia G, et al. Oxygen reduction reaction on nanostructured Pt-based electrocatalysts: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020;45(56):31775–31797. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.08.215.
9. Trasatti S. Interfacial electrochemistry of conductive oxides for electrocatalysis. In: Wieckowski A, editor. *Interfacial electrochemistry: theory, experiment, and applications*. New York: Marcel Dekker, Inc.; 1999. p. 769–793.

10. Bagheri S, Mohd Hir ZA, Termeh Yousefi A, Bee Abdul Hamid S. Progress on mesoporous titanium dioxide: synthesis, modification and applications. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015;218:206–222. DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.05.028.
11. Poznyak SK, Talapin DV, Kulak AI. Structural, optical, and photoelectrochemical properties of nanocrystalline TiO_2 – In_2O_3 composite solids and films prepared by sol-gel method. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2001;105(21):4816–4823. DOI: 10.1021/jp003247r.
12. Sacco A, Garino N, Lamberti A, Pirri CF, Quaglio M. Anodically-grown TiO_2 nanotubes: effect of the crystallization on the catalytic activity toward the oxygen reduction reaction. *Applied Surface Science*. 2017;412:447–454. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.03.224.
13. Miao F, Gao M, Yu X, Xiao P, Wang M, Wang Y, et al. TiO_2 electrocatalysis via three-electron oxygen reduction for highly efficient generation of hydroxyl radicals. *Electrochemistry Communications*. 2020;113:106687. DOI: 10.1016/j.elecom.2020.106687.
14. Maltanova HM, Konakov AO, Gaevskaya TV, Belko NV, Samtsov MP, Poznyak SK. Electrocatalytic and photoelectrochemical properties of nanotubular TiO_2 electrodes thermally treated in air and hydrogen. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2024;90(6):1241–1254. DOI: 10.1007/s10812-024-01660-9.
15. Мальтанова АМ, Брежнева НЮ, Мазаник АВ, Мажейко СО, Гаевская ТВ, Скорб ЕВ и др. Электрокатализ реакции восстановления кислорода на модифицированных наночастицами золота диоксидтитановых пленках с различной морфологией. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2020;2:63–75. DOI: 10.33581/2520-257X-2020-2-63-75.
16. Woo SM, Kim HS, Youn PJ, Lee KR, Kang GM, You S-H, et al. Reactive metal – support interaction of In_2O_3 / crystalline carbon hybrid support for highly durable and efficient oxygen reduction reaction electrocatalyst. *Chemical Engineering Journal*. 2025; 505:159586. DOI: 10.1016/j.cej.2025.159586.
17. Shchukin D, Poznyak S, Kulak A, Pichat P. TiO_2 – In_2O_3 photocatalysts: preparation, characterisations and activity for 2-chlorophenol degradation in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2004;162(2–3):423–430. DOI: 10.1016/S1010-6030(03)00386-1.
18. Poznyak SK, Kulak AI. Characterization and photoelectrochemical properties of nanocrystalline In_2O_3 film electrodes. *Electrochimica Acta*. 2000;45(10):1595–1605. DOI: 10.1016/S0013-4686(99)00319-9.
19. Ovodok E, Maltanova H, Poznyak S, Ivanovskaya M, Kudlash A, Scharnagl N, et al. Synthesis and characterization of efficient TiO_2 mesoporous photocatalysts. *Materials Today: Proceedings*. 2017;4(11, part 2):11526–11533. DOI: 10.1016/j.matpr.2017.09.062.
20. Swamy V, Kuznetsov A, Dubrovinsky LS, Caruso RA, Shchukin DG, Muddle BC. Finite-size and pressure effects on the Raman spectrum of nanocrystalline anatase TiO_2 . *Physical Review B*. 2005;71(18):184302. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.184302.
21. Shul'ga YuM, Matyushenko DV, Kabachkov EN, Kolesnikova AM, Kurkin EN, Domashnev IA, et al. Correlation between the $E_g(1)$ oscillation frequency and half-width of the (101) peak in the X-ray diffraction pattern of TiO_2 anatase nanoparticles. *Technical Physics*. 2010;55(1):141–143. DOI: 10.1134/S1063784210010238.
22. Liu D, Lei W, Qin S, Hou L, Liu Z, Cui Q, et al. Large-scale synthesis of hexagonal corundum-type In_2O_3 by ball milling with enhanced lithium storage capabilities. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013;1(17):5274–5278. DOI: 10.1039/C3TA00182B.
23. Malashchona MV, Poznyak SK, Streltsov EA, Kulak AI, Korolik OV, Mazanik AV. Photoelectrochemical and Raman characterization of In_2O_3 mesoporous films sensitized by CdS nanoparticles. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2013;4:255–261. DOI: 10.3762/bjnano.4.27.
24. Малащенко НВ, Позняк СК, Стрельцов ЕА, Кулак АИ. Сенситизация фотоэлектрохимических процессов в наногетероструктурах $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}$. В: Ивашкевич ОА, Воробьева ТН, Аршанский ЕЯ, Браницкий ГА, Василевская ЕИ, Гапоник ПН и др., редакторы. *Свиридовские чтения. Выпуск 8*. Минск: БГУ; 2012. с. 93–100.

Получена 27.06.2025 / принята 01.08.2025.
Received 27.06.2025 / accepted 01.08.2025.

СОДЕРЖАНИЕ

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

<i>Зыгмант А. В., Савицкая Т. А., Гринишпан Д. Д.</i> Влияние состава и способа введения регулятора рН на физико-химические характеристики дисперсий гидроксида алюминия, образующихся при очистке воды	3
<i>Манукян А. М., Мальтанова А. М., Конаков А. О., Гаевская Т. В., Золотухина Е. В., Позняк С. К.</i> Получение никелевых нанопроволок и модификация их поверхности для вольтамперометрического обнаружения формальдегида	12
<i>Шевченко Г. П., Варапай Н. В., Журавков В. А., Бокишиц Ю. В.</i> Синтез и спектрально-люминесцентные свойства алюминатов стронция, активированных ионами висмута и марганца	21
<i>Свиридова Т. В., Щербакова В. Б., Свиридов Д. В.</i> Механохимическая активация композитных фотокатализаторов диоксид титана – пентаоксид ванадия в условиях действия высоких контактных давлений	27
<i>Мальтанова А. М., Гаевская Т. В., Куренкова А. Ю., Сараев А. А., Позняк С. К.</i> Электрокатализ реакции восстановления кислорода на мезопористых пленках TiO_2 , In_2O_3 и $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$	33

CONTENTS

ORIGINAL PAPERS

<i>Zyhmant A. V., Savitskaya T. A., Hrynshpan D. D.</i> Influence of composition and method of introduction of the pH regulator on the physico-chemical properties of aluminium hydroxide dispersions formed during water treatment.....	3
<i>Manukian A. M., Maltanova H. M., Konakov A. O., Gaevskaya T. V., Zolotukhina E. V., Poznyak S. K.</i> Preparation of nickel nanowires and modification of their surface for voltammetric detection of formaldehyde.....	12
<i>Shevchenko G. P., Varapay N. V., Zhuravkov V. A., Bokshyts Yu. V.</i> Synthesis and spectral-luminescent properties of strontium aluminates activated by bismuth and manganese ions.....	21
<i>Sviridova T. V., Shcherbakova V. B., Sviridov D. V.</i> Mechanochemical activation of titanium dioxide – vanadium pentoxide composite photocatalyst under conditions of high contact pressure.....	27
<i>Maltanova H. M., Gaevskaya T. V., Kurenkova A. Yu., Saraev A. A., Poznyak S. K.</i> Electrocatalysis of oxygen reduction reaction on mesoporous TiO_2 , In_2O_3 and $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ films.....	33

Журнал включен Высшей аттестационной комиссией Республики Беларусь в Перечень научных изданий для опубликования результатов диссертационных исследований по химическим наукам.

Журнал включен в библиографическую базу данных научных публикаций «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ).

**Журнал Белорусского
государственного университета. Химия.
№ 2. 2025**

Учредитель:
Белорусский государственный университет

Юридический адрес: пр. Независимости, 4,
220030, г. Минск, Республика Беларусь.
Почтовый адрес: пр. Независимости, 4,
220030, г. Минск, Республика Беларусь.
Тел. (017) 259-70-74, (017) 259-70-75.
E-mail: jchem@bsu.by
URL: <https://journals.bsu.by/index.php/chemistry>

«Журнал Белорусского государственного
университета. Химия» издается с января 1969 г.
До 2017 г. выходил под названием «Вестник БГУ.
Серия 2, Химия. Биология. География»
(ISSN 2308-9164).

Редакторы *М. Д. Баранова, О. А. Семенец*
Технический редактор *А. Р. Голик*
Корректор *Л. А. Меркуль*

Подписано в печать 29.08.2025.
Тираж 25 экз. Заказ 0000.

**Journal
of the Belarusian State University. Chemistry.
No. 2. 2025**

Founder:
Belarusian State University

Registered address: 4 Niezaliezhnasci Ave.,
Minsk 220030, Republic of Belarus.
Correspondence address: 4 Niezaliezhnasci Ave.,
Minsk 220030, Republic of Belarus.
Tel. (017) 259-70-74, (017) 259-70-75.
E-mail: jchem@bsu.by
URL: <https://journals.bsu.by/index.php/chemistry>

«Journal of the Belarusian State University. Chemistry»
published since January, 1969.
Until 2017 named «Vestnik BGU.
Seriya 2, Khimiya. Biologiya. Geografiya»
(ISSN 2308-9164).

Editors *M. D. Baranova, O. A. Semenets*
Technical editor *A. R. Golik*
Proofreader *L. A. Merkul'*

Signed print 29.08.2025.
Edition 25 copies. Order number 0000.