



УДК 544.723.21

Содопирование неметаллами композита TiO₂-каолинит для расширения спектральной чувствительности при пассивной фотодеградации органических поллютантов

© 2021 Бондаренко А.В.¹, Ruello M.L.², Бондаренко В.В.³¹Липецкий государственный технический университет», Липецк²Università Politecnica delle Marche, Ancona, Italy³Научно-производственное объединение «Экотехнологии», Липецк

Поступила в редакцию 9.10.2020 г.

DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3224

Общая цель работы заключалась в разработке метода получения фотокаталитических активных композитов, обеспечивающих процесс пассивного разложения органических поллютантов для последующего использования в качестве компонентов отделочных строительных материалов. Проведенные ранее исследования позволили предложить композитный материал, полученный химическим осаждением диоксида титана на каолинит. Целью настоящего этапа явилось расширение фотоактивности материала в область видимого света. Выполненный обзор информации показал, что исходя из технологических приёмов, наиболее перспективным методом сужения запрещённой зоны материалов является допирование неметаллами. Так как в процессе синтеза использовалась серная кислота, и анализ химического состава подтверждает содержание серы образцах, то в качестве содопирующих агентов использованы азот, хлор и фосфор. Источником содопантов явились азотная, соляная и ортофосфорная кислоты, которые добавлялись в реакционный раствор в количестве 0.025:1 М:М к серной кислоте. Исследование химического состава материала подтвердило присутствие содопантов в количестве десятых долей процентов масс. Для сравнения активности материалов при освещении ультрафиолетом и видимым излучением сконструирован емкостный реактор со сменными крышками. В крышках реактора смонтированы 9 светодиодных источников DFL-5013UVC-380, длина волны 380 нм для УФ-облучения и L54 PWC, длина волны 450 нм для видимого излучения. Светодиоды проверяли на специальной установке таким образом, чтобы э.д.с., которая возникает в германиевом фотодиоде при освещении ультрафиолетовым источником и источником видимого света были близки по величине. Проведенное тестирование в трех условиях – светоизоляции, УФ и видимого облучения – показало, что все материалы повышают активность при освещении, но наиболее перспективным является материал, содопированный серой и хлором.

Ключевые слова: диоксид титана, каолинит, фотокатализ, пассивная деградация indoor-поллютантов, содопирование неметаллами.

Введение

Мировая тенденция повышения требования к качеству условий жизни человека содержит два противоречивых условия: с одной стороны, внутренний конфликт: с одной стороны, чтобы обеспечить комфортные условия жизни для населения

планеты необходимо широкое применение в быту различных синтетических материалов, топлива, моющих средств, с другой стороны комфортные условия подразумевают в том числе экологическую, химическую безопасность помещений для проживания и работы людей. Стратегия Indoor Air Quality (IAQ) способна разрешить это противоречие как за

счет ограничения использования материалов с высокой эмиссией поллютантов, так и за счет применения методов очистки воздуха: вентилирования помещений, использования специальных фильтровальных устройств, адсорбирующих или хемосорбирующих вредные примеси воздуха, а также обеспечения пассивной деградации indoor-поллютантов [1-3]. Последние два направления открывают относительно новую область применения для адсорбционно и/или каталитически активных материалов. Особое внимание уделяется фотокатализаторам, чаще всего диоксиду титана, которые в определенных условиях освещения способны разлагать органические соединения до безопасных соединений [4-6].

Теоретическая часть

Несмотря на всеобщее внимание к диоксиду титана как фотокатализатору, многие вещества проявляют подобные свойства, при этом все гетерогенные фотокатализаторы являются полупроводниками, подробный обзор таких материалов представлен в [4]. Авторы приводят следующий перечень апробированных потенциальных фотокатализаторов

Среди прочих фотоактивных полупроводников, TiO_2 характеризуется такими качествами, как фотохимическая и химическая стабильность, высокая активность при естественном или искусственном освещении, относительно низкая стоимость, доступность, отсутствие химической и биологической токсичности [7]. Учитывая, что диоксид титана является одним из наиболее эффективных и распространенных светочувствительных материалов, то большинство исследователей выбирают именно это соединение в качестве объекта изучения и практического использования [8].

В настоящее время исследованы и установлены многие факторы, влияющие на активность диоксида титана: кристаллическая модификация, примесный состав, размер частиц, наличие подложки и проч., в качестве одного из обзоров,

наиболее полно охватывающих все аспекты от синтеза TiO_2 до эффективного применения можно рекомендовать [5]. Однако настоящие исследования посвящены расширению спектральной чувствительности материала в область видимого света (Visible Light Strategy) [9], поэтому ниже будут рассмотрены способы сенсбилизации диоксида титана.

Широкая запрещенная зона TiO_2 (~3.2 эВ для анатаза и брукита и ~3.0 эВ для рутила) ограничивает поглощение только ультрафиолетовым спектром. Даже в условиях наружного солнечного освещения, только ~5% светового потока, падающего на поверхность Земли, находится в этой спектральной области [9]. Кроме того, использование ультрафиолета нежелательно в присутствии человека, что существенно ограничивает применение диоксида титана для пассивной деградации indoor-поллютантов.

Предлагается [10] несколько подходов к сенсбилизации материалов в область видимого света: использование металлоксидного полупроводника (WO_3) с более узкой запрещенной зоной; допирование анионами; нанесение сенсбилизаторов; перенос межфазного заряда, возникшего при возбуждении электронов в валентной зоне нанесенного металла (например, меди). Следует отметить, что существует критический взгляд на возможность переноса активности диоксида титана в область видимого света. Например, авторы [11] проанализировали некоторые публикации о чувствительности модифицированных материалов к видимому свету и выражают сомнения в результатах.

Исходя из предлагаемого способа получения композитного материала, допирование и содопирование неметаллами реализуется наиболее технологично. Совместное допирование заключается в модификации фотокатализатора двумя и более добавками (металл/неметалл или неметалл/неметалл). Использование двух и больше гетероатомов позволяет достичь

существенных синергетических эффектов.

В настоящем исследовании основным допантом являлась сера, источником которой является реакционный раствор для синтеза. При этом потенциал серы для сужения запрещенной зоны показан многими исследованиями. Например, в [12] были синтезированы химически модифицированные фотокатализаторы на основе диоксида титана, в которых S (S^{4+}) замещает некоторые атомы титана в решетке. Они показывали активное поглощение видимого света, высокую активность при разложении метиленового синего, 2-пропанола в водной среде и частичного окисления адамантана под излучением с длиной волны более 440 нм. Кроме того, биоцидная активность S – N – TiO₂ в ходе инактивации E.coli объясняется N-допированием и замещающим S-допированием в положении как Ti⁴⁺, так и O²⁻ [13]. Матрица нанотрубок S–N–TiO₂, полученная методом двухэтапного электрохимического анодирования, показала более высокие фототоки и ускоренную деградацию метиленового голубого под облучением видимого спектра, по сравнению с недопированными пленками наностержней TiO₂ в силу улучшенного разделения носителей заряда [14].

В качестве содопантов использованы три неметалла:

1. Азот. Один из первых известных допантов [15,16], который до сих пор широко используется для различных целей [17,18]. Этот элемент эффективен для легирования TiO₂ благодаря таким качествам как атомный размер (который сопоставим с размером кислорода), стабильность, малая энергия ионизации и образование метастабильных центров [19].

2. Хлор. Хлор в качестве допанта популярен почти так же, как азот [20-21]. Результаты [22-24] показывают, что присутствие хлора эффективно уменьшает ширину запрещенной зоны TiO₂ и расширяет спектр поглощения.

3. Фосфор. По сравнению с другими элементами фосфор может значительно увеличить удельную площадь поверхности TiO₂ и предотвратить фазовое превращение из анатаза в рутил, что приводит к повышению фотокаталитической активности [25-27].

Экспериментальная часть

Материал, который является объектом настоящих исследований, синтезирован для применения в финишной отделке помещений, поэтому наряду с обеспечением фотокаталитической активности, важным аспектом является экономическая составляющая технологии: относительно низкая себестоимость, доступность сырья, возможность производства в больших объемах. Основываясь на работах М. Апро и сотрудников [28,29], которые показали, что активность диоксида титана возрастает, если он наслаивается на матрицу диоксида кремния или оксида алюминия, предложен способ химического наслаивания диоксида титана на глинистую матрицу. В процессе исследований получены образцы на матрицах каолинита и монтмориллонита, но образцы TiO₂-каолинит сохраняют стабильные свойства при длительном хранении, незначительно уступая по сорбционным характеристикам образцам TiO₂-монтмориллонит [30], поэтому основное внимание уделялось разработке технологии получения материалов на каолиновой матрице. Технология включала четыре этапа: приготовление реакционного раствора сульфата титана и его гидролиз; подготовка подложки – выделение фракции каолинита менее 10 мкм седиментационным методом; смешение матрицы и реакционного раствора с последующей сушкой материала; прокаливание образца при температуре 600°C на протяжении 30 мин. Подробно результаты исследований по разработке способа наслаивания, формированию структуры и активации адсорбционных свойств такого композита изложены в [31], настоящее сообщение посвящено вопросу сенсбилизации

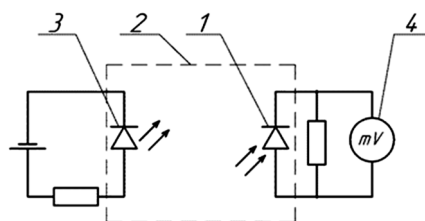


Рис. 1. Схема установки для тестирования светодиодов (УФ и дневного света):
1 – германиевый фотодиод; 2 – светонепроницаемый корпус; 3 – тестируемый светодиод;
4 – милливольтметр.

Fig. 1. Installation diagram for testing LEDs (UV and daylight): 1 – germanium photodiode;
2 – light-protective case; 3 – tested LED; 4 – millivoltmeter.

материала в область видимого света. Для содопирования неметаллами на этапе подготовки раствора к серной кислоте добавляли соответственно соляную, азотную и фосфорную кислоты таким образом, чтобы сохранялось мольное соотношение кислота-содопант : серная кислота 0.025:1 М:М. В результате эксперимента получены 4 образца, которые обозначены следующим образом: К – вид матрицы (каолинит), S – сера, как основной допант, Cl или N, P – содопирующий неметалл.

Определение химического состава проводили методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, совмещенным со сканирующей электронной микроскопией, на оборудовании FESEM ZEISS SUPRA 40. Для качественного подтверждения присутствия содопанта в образце применяли ИК-спектроскопию (спектрофотометр RAFFINITY-1, «Shimadzu»).

Для исследования фотокаталитической активности материалов, содержащих диоксид титана, многие авторы предлагают использовать ЛОС [32]. В данном исследовании в качестве модельного загрязнителя применялся метилэтилкетон (МЭК) [33], выбор которого обусловлен тем, что согласно [34, 35], окисление паров кислородсодержащих органических веществ (например, спиртов, альдегидов, кетонов и простых эфиров) не вызывает значительной дезактивации TiO_2 .

Эксперименты по удалению МЭК проводились в емкостных реакторах периодического действия. Реактор этого типа состоит из камеры объемом 0,45 литра (где предварительно должен быть размещен катализатор), смесительных и пробоотборных устройств. В крышку реактора вмонтированы 9 светодиодов таким образом, чтобы зона реактора, в которой находится тестируемый материал, полностью освещалась. Анализ содержания МЭК в

Таблица 1. Содержание основных компонентов в композитах TiO_2 -каолинит, допированных неметаллами

Table 1. Content of the main components in composites TiO_2 -kaolinite doped with non-metals

Образец	Основные элементы, % масс								
	Al	Si	O	S	Fe	Ti	N	P	Cl
К-S	13.75	13.93	44.84	20.73	0.78	3.52			
К-S-N	6.10	21.59	51.62	12.25	0.96	3.04	0.00		
К-S-P	6.85	9.56	42,23	21.87	0.80	4.75		0.38	
К-S-Cl	2.68	16.54	50,15	7.17	1.53	3.55			0.18

Таблица 2. Параметры кинетического уравнения (1)
Table 2. The parameters of the kinetic equation (1)

Параметры	Условия освещения		
	Свето-изоляция	УФ	Видимый свет
Образец	К-S		
Содержание TiO_2 , мг/г	62.45		
Предельная емкость, m_{lim} , мг/г	39.47	97.86	96.56
Константа скорости, k_{ads} , мг/г мин	0.60	1.59	2.70
Образец	К-S-P		
Содержание TiO_2 , мг/г	86.13		
Предельная емкость, m_{lim} , мг/г	43.60	83.88	92.36
Константа скорости, k_{ads} , мг/г мин	1.76	7.24	4.47
Образец	К-S-N		
Содержание TiO_2 , мг/г	53.37		
Предельная емкость, m_{lim} , мг/г	24.86	47.74	74.78
Константа скорости, k_{ads} , мг/г мин	0.37	3.58	2.41
Образец	К-S-Cl		
Содержание TiO_2 , мг/г	59.26		
Предельная емкость, m_{lim} , мг/г	59.30	71.66	113.84
Константа скорости, k_{ads} , мг/г мин	1.49	7.09	5.99

воздухе реактора проводили на хроматографе GC8000, колонка капиллярная ULPTA1. По изменению концентрации рассчитывали количество поглощённого МЭК, приведенного к 1 грамму материала – m , мг/г.

Для того, чтобы оценить активность материала использовали три условия освещения – светоизоляция, ультрафиолетовое излучение (светодиоды DFL-5013UVC-380, длина волны 380 нм), освещение видимым излучением (светодиоды L54 PWC, длина волны 450 нм).

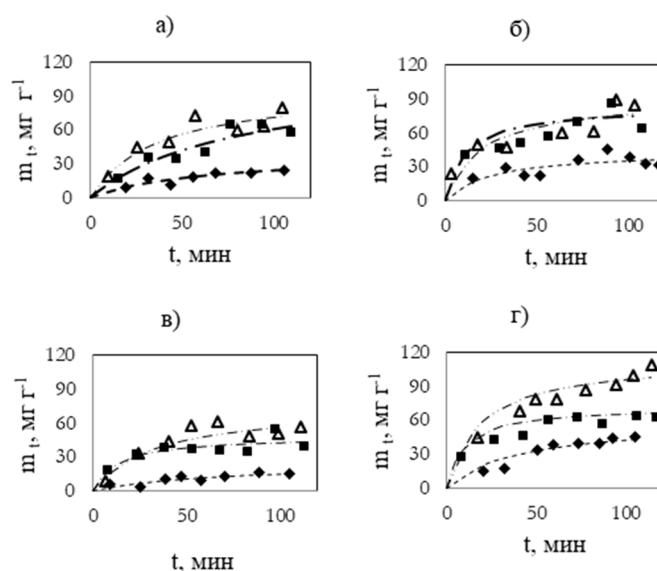


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения МЭК: а) К-S-, б) К-S-P, в) К-S- N-, г) К-S- Cl. Условия освещения: (◆) – светоизоляция, (■) – УФ-облучение, (Δ) – дневное освещение

Fig. 2. Kinetic absorption curves of MEK: a) KS-, b) KSP, c) K-S- N-, d) KS- Cl.

Lighting conditions: (◆) – light isolation, (■) – UV irradiation, (Δ) – daylight.

Для того, чтобы условия освещения можно было сравнить по мощности, источники тестировали на установке, схема которой представлена на рис. 1. Источники подбирали таким образом, чтобы напряжение, возникающее на резисторе и измеренное милливольтметром 4, при освещении DFL-5013UVC-380 и L54 PWC были близки по значению.

Результаты определений описывались кинетическим уравнением второго порядка [36]:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = k_{ads}(1 - \theta)^2 \quad (1)$$

где $\theta = m_t/m_{lim}$ – скорость заполнения поверхности; m_t – удельная масса МЭК, адсорбированная 1 г материала к моменту времени t ; мг/г; m_{lim} – предельное значение адсорбированной массы, соответствующее равновесной емкости; мг/г; t – продолжительность процесса, мин; k_{ads} – константа скорости поглощения МЭК, мг/(г мин).

Обсуждение результатов

Присутствие кислот в качестве примеси к концентрированной серной кислоте существенно сказалось на растворении титановой стружки, т.е. концентрации титана в реакционном растворе, что привело к различиям в химическом составе материалов. В таблице 1 представлено содержание основных компонентов, среднее из трех определений.

Таким образом, содержание диоксида титана по отношению к сумме остальных компонентов, мг/г, составило для образца К-S – 62.65; К-S-N – 53.57; К-S-Cl – 59.26, что можно считать близкими значениями, а в образце К-S-P содержание титана определили равным 86.13, что превышает остальные образцы. При этом более значимо состав реакционного раствора повлиял на структурообразующие оксиды каолинита: мольное соотношение Al_2O_3/SiO_2 для образца К-S составило 0.87; К-S-P – 0.63; К-S-N – 0.25; К-S-Cl – 0.14. Содержание содопантов хлора и фосфора определено в десятых долях

процентов, однако азот методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии не определен, поэтому качественно присутствие азота в К-S-N было доказано ИК-спектрометрией, где прослеживаются полосы, соответствующие валентным колебаниям азота.

Исследование фоточувствительности материалов проводили в реакторе при трех условиях освещенности- светоизоляции, ультрафиолетовое излучение – светодиоды DFL-5013UVC-380, видимое излучение – светодиоды L54 PWC. На рис.2 представлены кинетические кривые зависимости удельной массы МЭК, адсорбированной 1 г материала к моменту времени t от продолжительности процесса. Результаты показали, что емкость по МЭК для всех исследуемых образцов проходят значительно возрастает при освещении как ультрафиолетовыми источниками, так и источниками видимого света. Результаты, обработанные в координатах кинетического уравнения адсорбции второго порядка (1) позволили получить константу скорости и предельную емкость для каждого материала (таблица 2).

Параметры кинетического уравнения также подтвердили, что наиболее перспективным способом со-допирования является использование сильных окислителей- серы и хлора.

Заключение

В работе предложен способ синтеза материала, который разрабатывается с целью использования его для пассивной деградации органических поллютантов воздуха. Одной из главных задач являлось обеспечение активности материала при освещении видимым светом, допирование неметаллами (серой, азотом, хлором и фосфором) предложено в качестве способа решения данной задачи. Полученные образцы протестированы по поглощению МЭК при ультрафиолетовом и видимом освещении, результаты показали, что материалы проявляют активность в обоих случаях.

Co-doping of the TiO₂-kaolinite composites with non-metals for the expansion of spectral sensitivity during the passive photodegradation of organic pollutants

© 2021 Bondarenko A.V.¹, Ruello M.L.², Bondarenko V.V.³

¹Lipetsk State Technical University, Lipetsk, Russian Federation

²Università Politecnica delle Marche, Ancona, Italy

³Scientific and Production Association "Ecotechnology", Lipetsk, Russian Federation

The general goal of the study was to develop a method for obtaining photo-active composites allowing the process of passive decomposition of organic pollutants for subsequent use as components of finishing materials used in building. Previous studies allowed proposing a composite material obtained by the chemical deposition of titanium dioxide on kaolinite. The purpose of this stage was the expansion of the photoactivity of the material into the visible light region. The performed revision of information showed that, based on the technological methods, the most promising method of narrowing the band gap of materials is doping them with non-metals. Since sulphuric acid was used in the synthesis process, and the analysis of the chemical composition confirmed the sulphur content in the samples, nitrogen, chlorine and phosphorus were used as co-doping agents. The source of codopants was nitric, hydrochloric and orthophosphoric acids, which were added to the reaction solution in an amount of 0.025:1 M:M to the sulphuric acid. The study of the chemical composition of the material confirmed the presence of codopants in the amount of tenths of a percent of the mass. A tank reactor with replaceable lids was designed for comparison of the activity of materials under ultraviolet and visible light illumination. Nine LED sources were mounted in the reactor lids: DFL-5013UVC-380, wave length 380 nm for UV and L54 PWC, wave length 450 nm for visible light. The LEDs were tested on a special unit in a way that the emf in a germanium photodiode illuminated by an ultraviolet source and a visible light source were close in magnitude. Testing under three conditions - light isolation, UV, and visible irradiation - showed that all materials increased their activity under illumination, but the most promising was the material co-doped with sulphur and chlorine.

Keywords: titanium dioxide, kaolinite, photocatalysis, passive degradation of indoor pollutants, codoping with non-metals.

References/Список литературы

1. Brown S.K., Sim M.R., Abramson M.J., Gray C.N., *Indoor Air*, 1994, Vol. 4, pp.123-134.
2. Frey S.E., Destailhats H., Cohn S., Ahrentzen S. et al., *Indoor Air*, 2015, Vol. 25, pp. 210-219.
3. Sekine Y., Nishimura A., *Atmos. Environ*, 2001, Vol. 35, pp. 2001-2007.
4. Paola A.D., García-López E., Marci G., Palmisano L., *Journal of Hazardous Materials*, 2012, Vol. 211-212, pp. 3-29.
5. Augugliaro V., Loddo V., Pagliaro M., Palmisano G. et al., *Clean by Light Irradiation: Practical applications of supported TiO₂*. Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 2010, pp. 267
6. Selishchev D.S., Kolobov N.S., Pershin A.A., Kozlov D.V., *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, Vol. 200, pp. 503-515. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.07.044
7. Carp O., Huisman C.L., Reller A., *Progress in Solid State Chemistry*, 2004, Vol. 32, pp. 33-177.
8. Zhong L., Haghghat F., *Building and Environment*, 2015, Vol. 91, pp. 191-203.
9. Wang. Z. Chen C., Ma W., Zhao J., *Sensitization of Titania Semiconductor: A Promising Strategy to Utilize Visible Light/* in: Photocatalysis and Water Purification; Pichat, P., Ed.; Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2013, pp. 199-240.
10. Nosaka Y., Nosaka A.Y.. Identification and Roles of the Active Species Generated on Various Photocatalysts. In: Photocatalysis and Water Purification; Pichat, P., Ed.; Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2013, pp. 3-24.
11. Ohtani B. *Principle of Photocatalysis and Design of Active Photocatalysts*. In: New And Future Developments in Catalysis. Solar Photocatalysis, Edited by St. L. Suib, Elsevier, 2013, pp.121-144.
12. Ohno B., Akiyoshi M., Umebayashi T., Asai K. et al., *Applied Catalysis A: General*, 2004, Vol. 265, pp. 115-121.
13. Rengifo-Herrera J.A., Pulgarin C., *Solar Energy*, 2010, Vol. 84, pp. 37-43.

14. Gomathi Devi L., Kavitha R., *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, Vol. 140-141, pp. 559-587.
15. Sato S., *Chemical Physics Letters*, 1986, Vol. 1123, pp. 126-128.
16. Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K. et al., *Science*, 2001, Vol. 293, pp. 269-271.
17. Zhou X., Peng F., Wang H., Yu H. et al., *Materials Research Bulletin*, 2011, Vol. 46, pp. 840-844.
18. Rengifo-Herrera A., Pulgarin C., *Solar Energy*, 2010, Vol. 84, pp. 37-43.
19. Burda C., El-Sayed M.A., *Pure and Applied Chemistry*, 2000, Vol. 72, pp. 165-177.
20. Herrmann J.M., Disdier J., Pichet. P., *Chemical Physics Letters*, 1984, Vol. 108, pp. 618-622.
21. Palmisano L., Augugliaro V., Sclafani A., Schiavello M., *Journal of Physical Chemistry*, 1988, Vol. 92, pp. 6710-6713.
22. Long M., Cai W., Chen H., Xu J., *Frontiers of Chemistry in China*, 2007, Vol. 2, No 3, pp. 278-282.
23. Chen C., Long M., Zeng H., Cai W. et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2009, Vol. 314, No 1, pp. 35-41.
24. Wanga X-K, Wanga C., W Jiang W-Q., Guo W.-L. et al., *Chemical Engineering Journal*, 2012, Vol. 189-190, pp. 288-294.
25. Zaleska A. *Doped-TiO₂: A Review Recent Patents on Engineering*, 2008, vol. 2, pp. 157-164.
26. Korosi L., Papp S., Bertoti I., Dekany I., *Applied Catalysis A: General*, 2004, Vol. 265, pp. 115-121.
27. Korosi L., Papp S., Bertoti I., Dekany I., *Chemistry of Materials*, 2007, Vol. 19, pp. 4811-4819.
28. Anpo, M. Aikawa N., Kodama S., Kubokawa Y., *Journal of Physical Chemistry*, 1984, Vol. 88, pp. 2569-2572.
29. Anpo, M. Aikawa N., Kodama S., Kubokawa Y., *Journal of Physical Chemistry*, 1984, Vol. 88, pp. 3998-4000.
30. Bondarenko, V., Ruello M.L., Bondarenko A., *Chemical Engineering Transactions*, 2016, Vol. 47, pp. 133-138.
31. Bondarenko, V., Ruello M.L., Bondarenko A., Petukhova G. et al., *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2019, Vol. 55, No 2, pp. 127-143.
32. Mo J., YZhang., Xu Q., Lamson J. J. et al., *Atmospheric Environment*, 2009, Vol. 43, pp. 2229-2246.
33. Vincent G., Queffeuilou A., Marquaire P.M., Zahraa O., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2007, Vol. 191, pp. 42-50.
34. Coronado J.M., Zorn M.E., Tejedor-Tejedor I., Anderson M.A., *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, Vol. 43, pp. 329-344.
35. Alberici R.M., Jardim. W.F., *Applied Catalysis B: Environmental*, 1997, Vol. 14, pp. 55-68.
36. Damaskin B.B., Petri O.A., Batrakov V.V. *Adsorption of Organic Compounds*. Moscow, Science, 1968, 333 p.

Бондаренко Антонина Викторовна – доцент кафедры химии, к.х.н., Липецкий государственный технический университет, Липецк

Руэлло Мария Летиция – исследователь департамента материалов, науки о защите окружающей среды и городского планирования, PhD в области химии, Политехнический университет Марке, Анкона, Италия

Бондаренко Владимир Владимирович – инженер, PhD в области инженерии материалов, научно-производственное объединение «Экотехнологии», Липецк

Bondarenko Antonina V. – PhD (chemistry), associate prof., department of chemistry, Lipetsk State Technical University, Lipetsk

Ruello Maria Letizia – PhD (chemistry), Senior Researcher, Material Science and Technology, Department of Materials, Environmental Sciences and Urban Planning SIMAU, Università Politecnica delle Marche, Ancona, Italy

Bondarenko Vladimir V. – PhD (Engineering), engineer, Scientific and Production Association “Ecotechnology”, Lipetsk