

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Российский химико-технологический университет  
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



**Тхант Зин Пью**

**Разработка направленного метода получения фотоактивных неорганических  
покрытий на основе диоксида титана, модифицированного медью**

2.6.7 Технология неорганических веществ

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат химический наук

Морозов Александр Николаевич

Научный консультант:

доктор технических наук, доцент

Почиталкина Ирина Александровна

Москва - 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	8
1.1 Фотокаталитические свойства $\text{TiO}_2$ и факторы, влияющие на них .....	8
1.1.1 Кристаллическая структура .....	8
1.1.2 Модифицирование неметаллами .....	13
1.1.3 Модифицирование металлами .....	15
1.1.4 Морфология частиц .....	20
1.2 Способы получения наноструктурированного $\text{TiO}_2$ .....	24
1.2.1 Гидротермальный синтез .....	24
1.2.2 Сольвотермальный синтез .....	24
1.2.3 Осаждение из газовой фазы .....	25
1.2.4 Осаждение из жидкой фазы .....	26
1.2.5 Золь-гель метод .....	27
1.2.6 Электролитический метод .....	27
1.3 Деструктивные методы очистки воды от фенола .....	28
1.3.1 Фотокатализ .....	29
1.3.2 Процесс Фентона .....	31
1.3.3 Процесс фото-Фентона .....	32
1.3.4 Озонирование .....	33
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	34
2.1 Методики получения образцов .....	34
2.1.1 Получение покрытий $\text{TiO}_2$ .....	34
2.2.2 Получение модифицированных медью покрытий $\text{Cu-TiO}_2$ .....	36
2.2 Методы исследования .....	37
2.2.1 Сканирующая электронная микроскопия .....	37
2.2.2. Энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектроскопия .....	38
2.2.3 Просвечивающая электронная микроскопия .....	38

2.2.4 Дифракция электронов .....	38
2.2.5 Дифракция рентгеновского излучения .....	39
2.2.6 Спектроскопия комбинационного рассеяния.....	40
2.2.7 Спектроскопия диффузного отражения.....	40
2.2.8 Электронная спектроскопия .....	40
2.2.9 Атомная спектроскопия.....	41
2.2.10 Газовая хроматография .....	41
2.2.11 Жидкостная хроматография.....	42
2.2.12 Определение концентрации пероксида водорода.....	43
2.2.13 Определение фотокаталитической активности покрытий.....	43
<b>3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ .....</b>	<b>45</b>
3.1 Высокоупорядоченные покрытия $\text{TiO}_2$ .....	45
3.1.1 Морфология и кристаллическая структура .....	46
3.1.2 Химический состав .....	49
3.1.3 Фотокаталитические свойства .....	51
3.2 Модифицированные медью покрытия $\text{Cu-TiO}_2$ .....	56
3.2.1 Влияние условия модифицирования на содержание меди .....	57
3.2.2 Влияние содержания меди на фотокаталитические свойства .....	61
3.2.3 Морфология .....	62
3.2.4 Кристаллическая структура .....	66
3.2.5 Оптические свойства .....	74
3.3 Фотокаталитическая деструкция азорубина .....	76
3.4 Фотокаталитическая деструкция фенола.....	81
3.5 Стабильность фотокаталитических свойств покрытий $\text{TiO}_2$ и $\text{Cu-TiO}_2$ .....	88
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>91</b>
<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....</b>	<b>92</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>93</b>

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время неорганические фотоактивные материалы на основе диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ) находят широкое применение в фотокаталитических процессах, соответствующих экономике замкнутого цикла. Интерес к  $\text{TiO}_2$  вызван его высокой химической стабильностью и отсутствием токсичности, что позволяет использовать его в фотокаталитических системах глубокой очистки водных сред от органических загрязнителей. В отличие от существующих сепарационных и деструктивных методов при фотокаталитической очистке воды достигается полная минерализация органических соединений без использования дополнительных окислителей и образования вторичных загрязнителей. Применение высокодисперсных порошков  $\text{TiO}_2$ , производимых химической промышленностью, в качестве фотокатализаторов для очистки воды затруднительно. Обусловлено это тем, что при использовании наноразмерных порошков в качестве фотокатализаторов возникает необходимость их выделения из очищаемой среды, что сильно осложняет процессы очистки. Целесообразнее является использование высокопористых покрытий из  $\text{TiO}_2$ .

Существенным недостатком  $\text{TiO}_2$  является низкая квантовая эффективность вследствие высокой степени рекомбинации фотосгенерированных носителей заряда, что требует создания новых фотоактивных покрытий на его основе. Повышение квантовой эффективности  $\text{TiO}_2$  достигается синтезом наноразмерных материалов и их модифицированием элементами различной природы. Увеличение соотношения внешней площади поверхности к их объему способствует направленной миграции фотогенерированных носителей заряда в реакционную зону. Использование высокоупорядоченных покрытий из нанотрубок (НТ)  $\text{TiO}_2$  является примером эффективного фотокатализа. Еще большего эффекта можно добиться, учитывая наряду с морфологией покрытий, их способность создавать пары электрон-дырка под действием света. Гетеровалентное допирование кристаллической решетки  $\text{TiO}_2$  и создание на его основе гетероструктурных систем способствует снижению степени рекомбинации носителей заряда и расширению

спектральной чувствительности  $\text{TiO}_2$ . Согласно литературным данным, одним из наиболее доступных и перспективных допирующих компонентов  $\text{TiO}_2$  является медь.

### **Степень разработанности темы**

Созданию фотоактивных материалов на основе  $\text{TiO}_2$  посвящено большое количество работ. Значительный вклад в развитие данного направления внесли Пармон В.Н., Рябчук В.К., Ремпель А.А., Артемьев Ю.М., Козлов Д.В., Воронцов А.В., Schmuki P, Grimes C.A. и многие другие. Несмотря на повышенный интерес к фотоактивным свойствам  $\text{TiO}_2$  со стороны ученых всего мира, еще не удалось разработать эффективную фотокаталитическую систему очистки воды, что требует проведения дальнейших исследований в данной области.

**Цель диссертационной работы** заключалась в методологии направленного модифицирования медью высокоупорядоченных покрытий из НТ  $\text{TiO}_2$ , исследовании физико-химических закономерностей фотокаталитического окисления фенола и азорубина в водных растворах в присутствии/отсутствии пероксида водорода на поверхности полученных фотоактивных материалов.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие **задачи**:

1. Разработать сольвотермальный метод контролируемого допирования медью НТ  $\text{TiO}_2$ , получаемых анодированием металлического титана: установить влияние температуры и продолжительности сольвотермального процесса на содержание меди в получаемых материалах и, варьируя ими, получить образцы фотоактивных покрытий из НТ  $\text{Cu-TiO}_2$  с различным содержанием меди.

2. Исследовать влияние содержания меди в НТ  $\text{Cu-TiO}_2$  на их физико-химические характеристики, установить корреляционную связь фотоактивности и содержания меди в формируемых покрытиях.

3. Исследовать влияние условий гетерогенного фотокаталитического процесса (рН, исходная концентрация фенола и азорубина, продолжительность процесса и концентрация пероксида водорода) на степень окисления фенола и азорубина на поверхности исходных и модифицированных медью покрытий.

4. Провести ресурсные испытания фотокаталитических свойств разработанных фотоактивных покрытий.

### **Научная новизна**

1. Научно обоснован и разработан метод получения высокоупорядоченных покрытий из НТ Cu-TiO<sub>2</sub> с контролируемым содержанием меди  $(0 - 3,9) \pm 0,2$  мас. %.

2. Обнаружено, что модифицирующий эффект меди, введенной в аморфную матрицу НТ TiO<sub>2</sub>, с последующей кристаллизацией при температуре 450°C проявляется в принципиальном изменении кристаллической структуры TiO<sub>2</sub> – появлении фазы рутила, увеличении степени абсорбции света в ультрафиолетовой и видимой областях солнечного спектра и увеличении фотокаталитической активности в широком диапазоне рН (3 – 10) независимо от присутствия/отсутствия H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

3. Установлено, что зависимость фотокаталитической активности от содержания меди в получаемых покрытиях имеет экстремальный характер с максимумом, соответствующим 2,0 – 2,5 мас.%.

4. Установлено влияние исходных концентраций фенола (1 – 50 мг/л) и азорубина (1 – 50 мг/л), температуры (25 – 80°C) и продолжительности процесса (15 – 120 мин), рН водных растворов (3 – 10) и концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,5 – 20 ммоль/л) на процесс фотокаталитического окисления фенола и азорубина на поверхности полученных фотоактивных материалов.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Разработана методика получения неорганических фотоактивных покрытий, позволяющая управлять кристаллической структурой, оптическими и фотокаталитическими свойствами получаемых материалов. Разработанные покрытия обладают высокой фотокаталитической активностью и достаточной операционной стабильностью, что делает возможным их использование в качестве фотокатализаторов в устройствах очистки и обеззараживания воды. Полученные закономерности фотокаталитической деструкции фенола и азорубина в различных условиях (рН,  $\tau$ ,  $C_{исх.}$ ,  $C_{H_2O_2}$ ) являются основой для проектирования эффективных систем глубокой фотокаталитической очистки воды.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Методология получения фотоактивных неорганических покрытий на основе диоксида титана, модифицированного медью.
2. Результаты исследования количественного влияния меди на структурные, оптически и фотокаталитические свойства полученных материалов.
3. Физико-химические закономерности фотокаталитической деструкции фенола и азорубина на поверхности разработанных покрытий.
4. Результаты ресурсных испытаний фотокаталитических свойств опытных образцов фотоактивных покрытий

### **Степень достоверности и апробация работы**

Достоверность результатов исследования подтверждается современными методами статистической обработки экспериментальных данных, использованием современного сертифицированного оборудования и современных методов исследования, согласованностью полученных данных с литературными источниками.

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 13 научных работ, в том числе 3 статьи в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 9 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

## 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Фотокаталитические свойства $\text{TiO}_2$ и факторы, влияющие на них

#### 1.1.1 Кристаллическая структура

В настоящее время известно, что диоксид титана может образовывать по меньшей мере 11 кристаллических форм: рутил, анатаз, брукит,  $\text{TiO}_2$  (B), голландитоподобный  $\text{TiO}_2$  (H), рамселлитоподобный  $\text{TiO}_2$  (R), колумбитоподобный  $\text{TiO}_2$  (П), бадделеитоподобный  $\text{TiO}_2$  (OI), котуннитоподобный  $\text{TiO}_2$  (OII) и две флюоритоподобные [1]. Кроме того, имеются сведения об аморфном состоянии  $\text{TiO}_2$  низкой плотности и двух разновидностях высокой плотности [2 – 4]. В природе наиболее распространены фазы рутила, анатаза и брукита, строение и структурные особенности которых представлены на рисунке 1.1 и в таблице 1.1, соответственно [5].

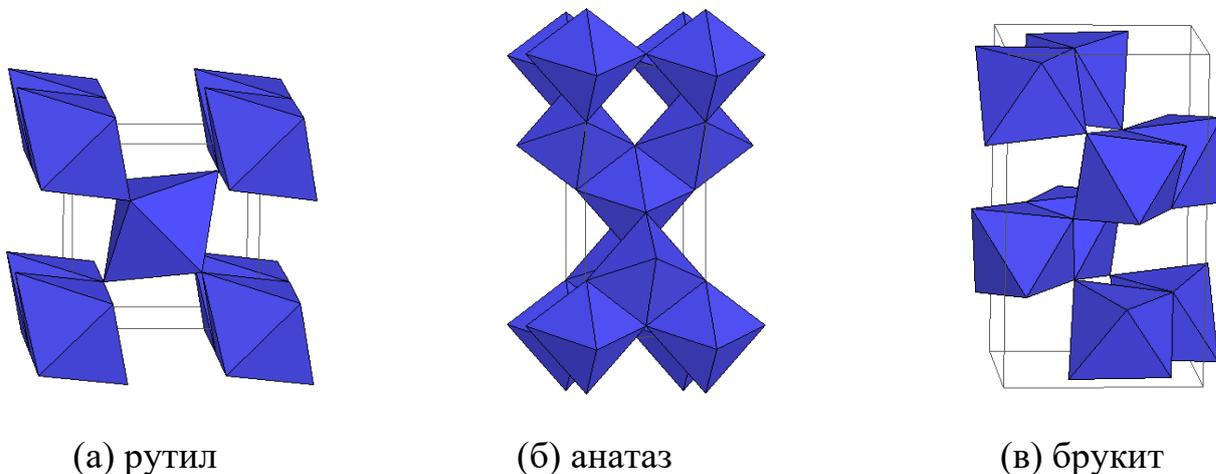


Рисунок 1.1 - Кристаллическая структура  $\text{TiO}_2$ : рутил (а), анатаз (б) и брукит (в)

Основой, представленных на рисунке 1.1 модификаций  $\text{TiO}_2$ , являются октаэдры  $\text{TiO}_6$ . Основным отличием анатаза от рутила является то, что в анатазе на один октаэдр приходится 4 общих ребра, в рутиле – 2. Брукит отличается меньшей плотностью, большим объемом и более сложным строением элементарной ячейки, она состоит из 8 единиц  $\text{TiO}_2$ , формируемых из октаэдров  $\text{TiO}_6$  [6].

Таблица 1.1 – Структурные данные кристаллических фаз TiO<sub>2</sub>

Структурные данные	Рутил	Анализ	Брукит
Кристаллическая структура	Тетрагональная	Тетрагональная	Ромбическая
Пространственная группа	P4 <sub>2</sub> /mnm	I4 <sub>1</sub> /amd	Pbca
Плотность, г/см <sup>3</sup>	4,248	3,895	4,123
Параметры элементарной ячейки, Å	a = 4,5941 c = 2,9589	a = 3,7842 c = 9,5146	a = 9,184 b = 5,447 c = 5,145
Количество единиц в ячейке	2	4	6
Длина связи Ti-O, нм	0,1949 (4) 0,1980 (2)	0,1937 (4) 0,1965 (2)	0,187 - 0,204
Угол связи O-Ti-O, град.	81,2 90,0	77,7 92,6	77,0 - 105

Для анатаза и рутила характерна тетрагональная структура, для брукита – орторомбическая (рисунок 1.1) [5]. Сходство фаз обусловлено октаэдрической структурой, но каждая из них отличается схемой сборки октаэдрической цепи. Диоксид титана со структурой анатаза широко используется в фотокаталитических реакциях и предпочтителен для модификации другими материалами из-за более высокой плотности локализованного состояния, что связано с более медленной рекомбинацией носителей заряда [7, 8].

Сравнение кристаллических структур TiO<sub>2</sub> показало, что расстояние между атомами титана в анатазе больше, а длина связи Ti-O меньше, чем у рутила. Каждый октаэдр рутила связывается с десятью соседними октаэдрами, а в анатазе – с восемью. При термической обработке в диапазоне от 400 до 1000°C анатаз и брукит переходят в рутил.

Отличия параметров кристаллических решеток  $\text{TiO}_2$  приводят к различиям в его плотности, массе и электронной структуре. Ширина запрещенной зоны для структуры анатаза, рутила и брукита составляют 3,2 эВ, 3,0 эВ и 3,3 эВ, соответственно [9].

В работе [10] при исследовании влияния температуры обработки на физические, морфологические, фотокаталитические и оптических свойства наночастиц (НЧ)  $\text{TiO}_2$  установлено, что метастабильная фаза анатаза полностью превращается в рутил при температуре около  $750^\circ\text{C}$ ; повышение температуры способствует увеличению размера частиц и их агломерации; при увеличении температуры обработки от  $450$  до  $750^\circ\text{C}$  происходит уменьшение ширины запрещенной зоны (ШЗЗ)  $\text{TiO}_2$  с 3,21 до 3,05 эВ. Также продемонстрировано, что после термической обработки при температуре  $650^\circ\text{C}$  был получен двухфазный образец, содержащий фазы анатаза и рутил и обладающий более высокой фотокаталитической активностью (ФКА) в реакции деструкции метиленового голубого, чем однофазные образцы. Таким образом, температура обработки оказывает значительное влияние на кристаллическое строение НЧ  $\text{TiO}_2$ , что, в свою очередь, определяет их фотоактивность.

В работе [11] исследовано влияние условий термической обработки на кристаллическую структуру и ФКА наноразмерных порошков  $\text{TiO}_2$ . В различных условиях термической обработки получены фазы: смесь брукита и анатаза (до  $500^\circ\text{C}$ ), смесь анатаза, брукита и рутила ( $600^\circ\text{C}$ ), только рутил (более  $800^\circ\text{C}$ ). На примере реакции фотокаталитической деструкции красителя метилового оранжевого показано, что скорость реакции уменьшается с увеличением температуры обработки образцов, в результате которой отмечалось увеличение доли фазы анатаза, уменьшение доли фазы брукита и постепенное увеличение размеров кристаллитов. Установлено, что наибольшей активностью обладает двухфазный образец из анатаза и брукита (максимальное содержание брукита), полученный при  $100^\circ\text{C}$ , а наименьшей - однофазный образец  $\text{TiO}_2$  со структурой рутила.

Авторами работы [12] показано, что толщина пленки  $\text{TiO}_2$  влияет на его кристаллическое строение и ФКА. При атомно – слоевом осаждении тонких пленок  $\text{TiO}_2$  на стеклянные подложки при температуре  $350^\circ\text{C}$  отмечалось формирование пленок со структурой анатаза, после достижения определенной толщины их рост продолжался в виде фазы рутила. Было обнаружено, что ФКА пленок достигают своего максимума при толщине пленки 15 нм, структура которой представлена небольшой долей кристаллитов рутила в основной матрице анатаза. Наличие этих фаз обеспечивает синергетический эффект и максимальную активность  $\text{TiO}_2$ .

Влияние фазового состава  $\text{TiO}_2$  на его ФКА, в реакции фотокаталитической деструкции метиленового голубого рассмотрено в работе [13]. Авторы исследовали влияние температуры ( $350$ ,  $550$  и  $850^\circ\text{C}$ ) и скорости нагревания ( $2$  и  $14^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) на конечные свойства материалов. Экспериментально подтверждено, что образец  $\text{TiO}_2$  состоящий из трех полиморфных модификаций, но полученный при  $550^\circ\text{C}$  и скорости нагревания  $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ , проявляет наибольшую ФКА. Повышенную фотоактивность трехфазного образца  $\text{TiO}_2$  авторы объяснили уменьшением степени рекомбинации фотогенерированных носителей заряда.

В работе [14] методом анодирования титановой фольги получены пленки из НТ  $\text{TiO}_2$  нестехиометрического состава. Авторами подтверждается, что прокаливание пленок при температурах от  $200$  до  $600^\circ\text{C}$  приводит к изменению их морфологии, структуры и фазового состава. Установлено, что в процессе прокаливания аморфная фаза диоксида титана в полученных пленках превращалась в анатаз при температуре около  $300^\circ\text{C}$  с последующим превращением анатаза в рутил при температурах выше  $500^\circ\text{C}$ . Показано, что оптическая ширина запрещенной зоны для НТ  $\text{TiO}_2$  уменьшилась с  $3,4$  до  $3,0$  эВ в результате изменения стехиометрии диоксида титана и его фазового состава. Согласно экспериментальным данным авторов, ФКА пленки, прокаленной при  $500^\circ\text{C}$ , в реакции окисления ацетона до диоксида углерода, при облучении видимым светом ( $\lambda_{\text{max}} = 450$  нм), в 4 раза превышает активность коммерчески доступного  $\text{TiO}_2$  марки P25.

В работе [15] показано, что, используя различные допанты  $\text{TiO}_2$  и варьируя температурой обработки, в золь-гель методе получения фотокатализаторов можно контролировать морфологию, кристаллическую структуру, оптические и фотохимические свойства получаемых материалов. Так, при температуре прокаливания  $450^\circ\text{C}$  добавка ванадия способствовала формированию в анатазе второй фазы брукита, а допирование никелем приводило к образованию второй фазы рутила. Спекание образцов при  $600^\circ\text{C}$  приводило к фазовым превращениям анатаза и брукита в рутил. Таким образом, все образцы легированного титана, прокаленные при  $600^\circ\text{C}$  являлись двухфазными и состояли из кристаллов анатаза и рутила  $\text{TiO}_2$ . Все образцы, спеченные при  $800^\circ\text{C}$  состояли только из фазы рутила. Кроме того, авторы установили, что образцы, прокаленные при  $600^\circ\text{C}$ , обладали наибольшей ФКА благодаря их уникальным свойствам: хорошо развитой кристаллической структуре, пористой текстуре, четко очерченными границами раздела между кристаллами и малой агрегированности частиц.

Авторами работы [16] было обнаружено, что на кристаллическое строение пленок  $\text{TiO}_2$ , получаемых атомно – слоевым осаждением, значительное влияние оказывает природа подложки. Пленки, нанесенные на аморфные подложки  $\text{SiO}_2$ , содержали только фазу анатаза, при этом толщина пленки не превышала 88 нм, для более толстых пленок было характерно образование матрицы анатаза с включениями рутила. Пленки, нанесенные на подложки  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , содержали эпитаксиальный рутил без следов других кристаллических фаз. Также авторы данной работы показали, что оптические свойства пленок  $\text{TiO}_2$  зависят от его кристаллической структуры. Пленки, содержащие  $\text{TiO}_2\text{-II}$ , имели показатели преломления 2,8 при длине волны 500 нм и 2,61 – 2,67 при 633 нм. Эти значения были выше, чем у пленок анатаза (2,6 и 2,48 – 2,49 соответственно) и пленок рутила (2,74 и 2,57 – 2,62 соответственно). Оптическая ШЗЗ образцов, содержащих  $\text{TiO}_2\text{-II}$  была на  $0,20 \pm 0,08$  эВ шире, чем у пленок из чистого рутила, и на  $0,06 \pm 0,05$  эВ уже, чем анатаза. Авторы утверждают, что пленки, содержащие  $\text{TiO}_2\text{-II}$ , отличались более узким значением запрещенной зоны, чем пленки анатаза, благодаря чему могут иметь преимущества при применениях в фотокаталитических процессах.

Соответственно, пленки, содержащие смеси анатаза и рутила, могут обладать еще более узкими оптическими запрещенными зонами.

В работе [17] показано, что коммерческий образец  $\text{TiO}_2$  марки P25, состоящий из смеси анатаза и рутила (80:20), имеет более высокую фотоактивность, чем образцы, состоящие только из анатаза или рутила. Двухфазный образец с кристаллической структурой анатаза и рутила проявляет высокую фотоактивность благодаря эффективному разделению пары электрон – дырка. Кроме того, авторы продемонстрировали, что фотоактивность НЧ  $\text{TiO}_2$  возрастает с увеличением интенсивности ультрафиолетового излучения и уменьшением начальной концентрации красителя AR88.

Известны методы мягкого гидротермального синтеза нанодисперсных порошков  $\text{TiO}_2$  со смешанной фазой без использования термической обработки [18]. Для образцов с содержанием рутила 0 - 70,5 мас. % была установлена экстремальная зависимость с максимумом ФКА при содержании рутила 41,5 мас. %, в то время как большее или меньшее содержание рутила приводило к снижению ФКА образцов.

### 1.1.2 Модифицирование неметаллами

Процесс допирования широко используется при разработке модифицированных фотокатализаторов  $\text{TiO}_2$  с целью повышения эффективности преобразования света видимого диапазона. Допирование  $\text{TiO}_2$  неметаллами, такими как азот, углерод, фтор и йод, может индуцировать его ФКА в видимом свете, что связано с уменьшением ШЗЗ или созданием поверхностных кислородных вакансий [19]. Включение примесных атомов на позиции кислорода в  $\text{TiO}_2$  способствует изменению его ШЗЗ. Модифицированный азотом/фтором диоксид титана N/F- $\text{TiO}_2$  проявляет повышенную абсорбцию видимого света и фотоактивность. Известен метод улучшения ФКА  $\text{TiO}_2$  путем анионного допирования азотом и фтором в сольвотермальных условиях с использованием в качестве источника азота мочевины и фторида аммония в качестве источника фтора

[20]. Наиболее известными неметаллическими допантами  $\text{TiO}_2$  являются F, N, B/N и C-N-S [21 - 23].

Поскольку валентная зона в  $\text{TiO}_2$  формируется преимущественно  $\text{O}2p$  - состояниями, то допирование неметаллами в основном затрагивает изменение валентной зоны. Замещение кислорода на другие неметаллические анионы (B, C, N) в узле кристаллической решетки  $\text{TiO}_2$  приводит к появлению локализованных  $2p$  – состояний над валентной зоной, что способствует расширению спектрального диапазона абсорбции света (рисунка 1.2). При этом чем меньше атомный номер неметаллического допанта, тем выше энергия его  $2p$ -состояний. Однако допирование тяжелым фтором приводит к появлению  $F2p$  – состояний, которые лежат ниже дна валентной зоны ( $\text{O}2p$  - состояния)  $\text{TiO}_2$  на 1,19 эВ. Так как фторид – ион однозарядный, то замещение иона кислорода на фторид – ион приводит к образованию состояний  $\text{Ti}^{3+}3d^1$ , ниже зоны проводимости на 0,8 эВ.

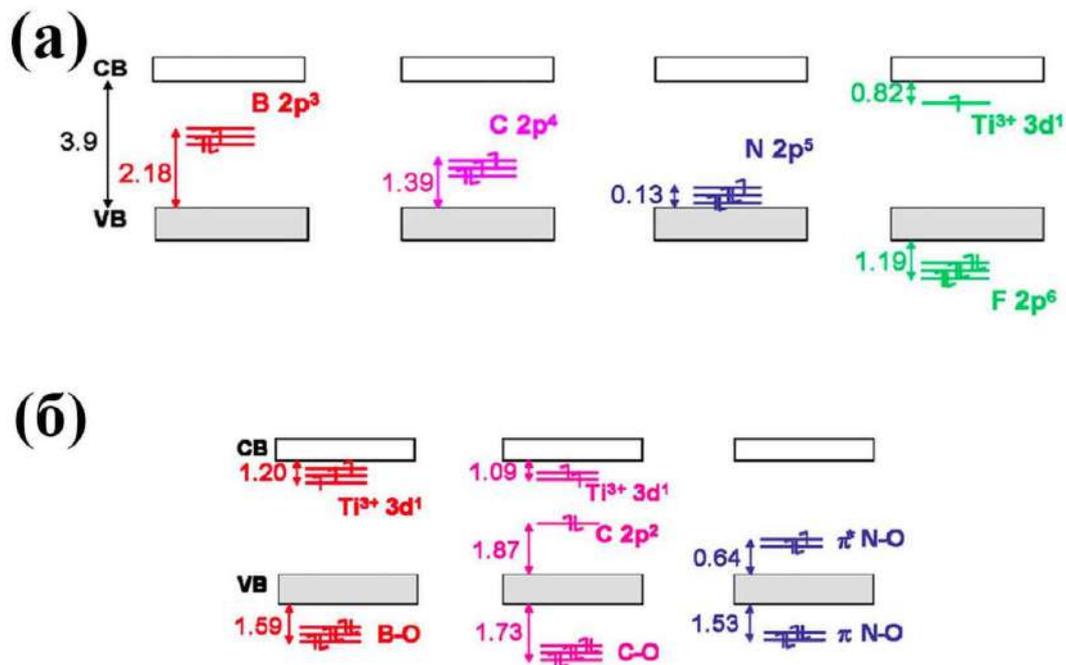


Рисунок 1.2 - Схематическое изображение зонной структуры  $\text{TiO}_2$ , допированного неметаллами: (а) – замещение кислорода неметаллом в узлах кристаллической решетки; (б) – включение неметаллов в междуузлии кристаллической решетки [24]

Замещение ионов кислорода в узлах кристаллической решетки на другие анионы приводит к искажению кристаллической решетки  $\text{TiO}_2$ , которое локализуется вокруг допирующего элемента и зависит от его ионного радиуса.

Атомы В, С и N обладают достаточно малым размером, особенно в нейтральном состоянии, поэтому они могут диффундировать в междоузлие кристаллической решетки  $\text{TiO}_2$  (рисунок 1.2б). Бор может отдать три электрона решеточным ионам титана, что будет способствовать образованию трех ионов  $\text{Ti}^{3+}$ . Включение углерода в междоузлие  $\text{TiO}_2$  будет приводить к формированию двух состояний  $\text{Ti}^{3+}$ . В то же время азот предпочтительно связывается только с одним кислородом решетки, что приводит к образованию состояний NO, которые формально содержит два электрона, как и кислород. Допирование фтором в междоузлие  $\text{TiO}_2$  невозможно, так как он не может образовывать связь с кислородом. Со структурной точки зрения допирование неметаллами в междоузлие  $\text{TiO}_2$  приводит к появлению большего количества локальных дефектов, чем в результате замещения кислорода [24].

Таким образом модифицирование  $\text{TiO}_2$  неметаллическими элементами приводит к образованию локальных поверхностных или объемных электронных уровней в запрещенной зоне, что способствует расширению спектра поглощения  $\text{TiO}_2$ . Однако из-за низкой подвижности зарядов на образующихся таким образом электронных уровнях может происходить рекомбинация зарядов, что будет приводить к уменьшению ФКА  $\text{TiO}_2$  [25]. В литературе имеются примеры сужения ШЗЗ за счет анионного допирования  $\text{TiO}_2$  неметаллами. Наиболее ярким примером является со-допирование  $\text{TiO}_2$  азотом и фтором, которое приводило к уменьшению ШЗЗ за счет расширения валентной зоны и сдвига зоны проводимости вниз [26].

### 1.1.3 Модифицирование металлами

Фотоактивность допированного металлами  $\text{TiO}_2$  в значительной степени зависит от физико-химических параметров  $\text{TiO}_2$ , природы иона легирующей примеси, метода допирования, а также каталитической реакции и условий ее

проведения [27]. Механизм изменения ШЗЗ  $\text{TiO}_2$  при допировании металлами показан на рисунке 1.3. Полагается, что допирование  $\text{TiO}_2$  металлами приводит к перекрытию 3d-орбиталей Ti с уровнями d металлов, что вызывает смещение края спектра поглощения в область больших длин волн, открывающего возможность использования видимого света для фотоактивации  $\text{TiO}_2$ . Обнаружено, что модифицирование  $\text{TiO}_2$  такими металлами как Li, Na, Mg, Fe и Co способствуют расширению диапазона светочувствительности  $\text{TiO}_2$ . В образце, допированном натрием, титан существует в виде  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Ti}^{3+}$ , что снижает степень рекомбинации электронов и дырок [28].

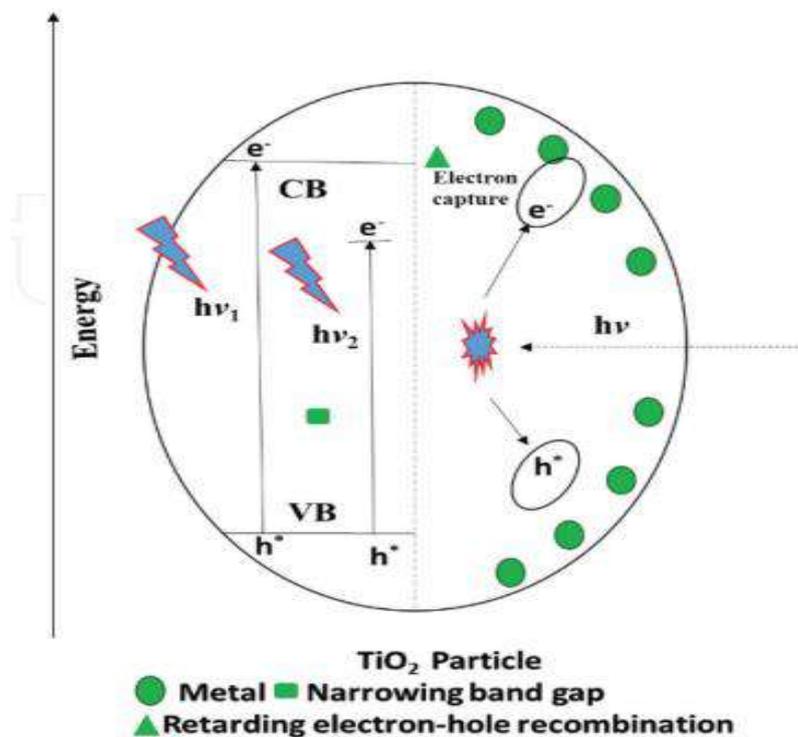


Рисунок 1.3 - Механизм уменьшения ШЗЗ  $\text{TiO}_2$  при допировании металлами

Одним из наиболее эффективных допантов  $\text{TiO}_2$  является платина. Так, допирование с помощью золь-гель метода  $\text{TiO}_2$  различным количеством Pt (1 - 5 мас. %) привело к развитию площади поверхности  $\text{TiO}_2$  и улучшению каталитических характеристик. Зависимость активности модифицированного платиной  $\text{TiO}_2$  от количества платины в реакции фотокаталитического разложения воды имеет экстремальный характер с максимумом при 2,5 мас. %. При этом

введение такого количества платины способствовало снижению ШЗЗ  $\text{TiO}_2$  с 3,00 до 2,34 эВ, что привело к увеличению количества генерируемых пар электрон – дырка при облучении видимым светом [29]

Эффективным методом улучшения фотокаталитических свойств  $\text{TiO}_2$  является нанесение на его поверхность НЧ благородных металлов, таких как Ag [30], Pt [31], Pd [32], Rh [33] и Au [34]. На границе раздела металл- $\text{TiO}_2$  возникает барьер Шоттки, который способствует эффективному разделению фотосгенерированных электронов и дырок и препятствуют их рекомбинации. Наночастицы благородных металлов действуют как посредники в хранении и транспортировке фотосгенерированных электронов с поверхности  $\text{TiO}_2$  к акцептору. В то же время не всегда нанесение металлов приводит к улучшению фотокаталитических свойств  $\text{TiO}_2$ . Существуют работы, в которых отмечается об отрицательном влиянии вводимых в структуру  $\text{TiO}_2$  металлов.

Авторы [35] обнаружили, что осаждение Au на поверхность  $\text{TiO}_2$  приводит к переносу электронов от фотовозбужденных частиц Au ( $> 420$  нм) в зону проводимости  $\text{TiO}_2$ , что показывает уменьшение их полосы поглощения ( $\sim 550$  нм). Полоса была восстановлена добавлением в реакционный объем доноров электронов ( $\text{Fe}^{2+}$  и спиртов). В работе [35] сообщается, что видимая световая активность Au/ $\text{TiO}_2$  может быть вызвана усилением электрического поля вблизи НЧ металла.

В настоящее время имеются многочисленные исследования по модифицированию поверхности  $\text{TiO}_2$  НЧ Au и Ag. Данные работы направлены на использование в фотокатализе локализованного поверхностного плазмонного резонанса (LSPR) [37]. Авторы работ [37 - 38] отметили улучшенные фотокаталитические характеристики  $\text{TiO}_2$  в процессе фоторазложения воды на кислород и водород благодаря НЧ Pt, которые увеличивали скорость переноса электронов. По их мнению, на фотокаталитическое выделение водорода влияют содержание платины, pH раствора и интенсивность света (УФ, видимый и солнечный). Известно и об улучшении ФКА образцов Pt- $\text{TiO}_2$ , полученных

методом фотохимического осаждения, в реакции фотокаталитической деструкции красителей [39].

Авторы работы [40] установили, что кристаллическая структура  $\text{TiO}_2$ , на который наносятся НЧ Pt, в значительной степени определяет активность получаемых композитных систем. Использование эффективной двухфазной основы из анатаза и рутила для получения образцов Pt/ $\text{TiO}_2$  привело к более низкой скорости рекомбинации по сравнению с фазой анатаза в образце Pt/ $\text{TiO}_2$ . Уменьшение содержания анатаза в составе  $\text{TiO}_2$  привело к снижению скорости разложения, что позволяет предположить решающую роль анатаза в системе Pt/ $\text{TiO}_2$ .

Результаты исследования эффективности фотокатализатора Pd- $\text{TiO}_2$  [41], полученного методом химического восстановления, показали, что с уменьшением размеров частиц  $\text{TiO}_2$  удельная площадь поверхности и, следовательно, поглощение ультрафиолетового света увеличивались, однако эти изменения не оказали влияния на ФКА. Благодаря нанесению на  $\text{TiO}_2$  НЧ Pd удалось достичь улучшения ФКА в 7,3 раза по сравнению с  $\text{TiO}_2$  (P25).

Комплексный анализ модифицированного различными металлами коммерческого образца  $\text{TiO}_2$  марки P25 позволил установить, что дисперсия НЧ металлов на поверхности  $\text{TiO}_2$  не влияет на его оптическую ШЗЗ [42]. Среди исследованных металлов (Pt, Ru, Pd, Rh) фотокатализатор Pt/ $\text{TiO}_2$  продемонстрировал наибольшую фотокаталитическую эффективность при разложении бисфенола А под воздействием солнечного излучения. Присутствие гуминовой кислоты значительно улучшило скорость реакции Rh/ $\text{TiO}_2$ , но неблагоприятно отразилось на фотокатализаторе P25. Данные флуоресценции показали, что гуминовая кислота способна фотосенсибилизировать катализатор Rh/ $\text{TiO}_2$ .

Модифицированный индием  $\text{TiO}_2$  был использован для фотокаталитического восстановления  $\text{CO}_2$  [43], отмечалось увеличение площади поверхности из-за подавления роста частиц  $\text{TiO}_2$  во время его синтеза. Вследствие развитой площади поверхности и расширенного диапазона поглощения света активность

фотокаталитического восстановления  $\text{CO}_2$  на поверхности  $\text{In-TiO}_2$  примерно в 8 раз выше, чем в чистом  $\text{TiO}_2$ .

Допирование  $\text{TiO}_2$  переходными металлами, такими как Cr, Co, Fe, Ni, Mn, V, Cu, Ni и Zn [44 - 53], посвящено множество работ, авторы которых констатируют повышение ФКА, обусловленное изменением электронной структуры, в результате чего область поглощения смещается в видимую часть спектра. Сдвиг обусловлен переходом с переносом заряда между d-электронами переходных металлов и зоной проводимости/валентной зоной НЧ  $\text{TiO}_2$ . Авторы [54] сравнили НЧ  $\text{TiO}_2$ , допированные Cr, Fe, V, Mn, Mo, Ce, Co, Cu, Ni, Y и Zr, и обнаружили, что Cr, Fe и V показали улучшенную ФКА в видимой области, а включение других переходных металлов (Mn, Mo, Ce, Co, Cu, Ni, Y и Zr) оказывало ингибирующее влияние на ФКА. Образец Cr- $\text{TiO}_2$  продемонстрировал превосходные каталитические свойства - константа скорости реакции в 8 - 19 раз превышала катализаторы с другими допантами. Более высокую фотокаталитическую эффективность Cr- $\text{TiO}_2$  в видимом свете можно объяснить образованием связей Cr-O-Ti.

Наночастицы  $\text{TiO}_2$ , допированные Fe, использовались при разложении пара-нитрофенола в видимом свете [50]. Обнаружено, что концентрация Fe имеет решающее значение для определения активности катализатора. Максимальная степень разложения пара-нитрофенола составляла 92% через 5 часов, при молярной концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  0,05 мас. % без добавления каких-либо окисляющих реагентов. Повышенная ФКА была результатом расширения спектрального поглощения в длинноволновую область спектра, а также улучшенного разделения фотосгенерированных носителей заряда.

При исследовании оптических свойств V- $\text{TiO}_2$  [49] обнаружено, что смещение фронта поглощения в видимую область связано с замещением  $\text{Ti}^{4+}$  ионами  $\text{V}^{4+}$  или  $\text{V}^{5+}$ . Известно об улучшении ФКА  $\text{TiO}_2$  за счет допирования ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , увеличение содержания которого способствовало уменьшению ШЗЗ и размера частиц  $\text{TiO}_2$  (3,3 эВ и 13 нм для чистого  $\text{TiO}_2$ ; 2,9 эВ и 5 нм для Fe- $\text{TiO}_2$ ).

Авторы [56] установили, что  $\text{TiO}_2$ , допированный редкоземельными металлами (РЗМ), обладает высокой подвижностью заряда и расширенным

спектром поглощения света. Допирование  $\text{TiO}_2$  РЗМ улучшает скорость фотокаталитической деструкции фенола в водной среде в условиях облучения видимым светом, при этом интенсивность эффекта зависит от состава катализатора.

Авторы [57] провели сравнение физико-химических свойств НЧ  $\text{TiO}_2$ , модифицированных  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ . Было обнаружено, что  $\text{Re}^{3+}$  приводит к синему сдвигу края поглощения НЧ  $\text{TiO}_2$ , что связано со смещением потолка зоны проводимости вверх. Кроме того, допирование  $\text{Re}^{3+}$  способствовало уменьшению размера кристаллитов  $\text{Re-TiO}_2$  по сравнению с чистым  $\text{TiO}_2$ . Установлено, что НЧ  $\text{TiO}_2$ , модифицированные  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ , проявляли более высокую ФКА при облучении видимым светом (420 - 450 нм) по сравнению с чистым  $\text{TiO}_2$ . В аналогичной работе [58], посвященной допированию НТ  $\text{TiO}_2$  РЗМ ( $\text{La}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Gd}$  и  $\text{Pr}$ ), было обнаружено, что ионы  $\text{Re}^{3+}$  локализуются на гранях кристаллов, а не внутри элементарной ячейки  $\text{TiO}_2$ . Такое модифицирование привело к снижению рекомбинацию электронов и дырок, поскольку ионы РЗМ на поверхности  $\text{TiO}_2$  выступали в виде электронных ловушек, что способствовало более эффективному разделению зарядов. Установлено, что модифицирование ионами лантаноидов не оказывает влияния на ШЗЗ  $\text{TiO}_2$ , а увеличение абсорбции света вызвано появлением дополнительных энергетических уровней над валентной зоной  $\text{TiO}_2$ . Допирование ионами  $\text{La}^{3+}$  приводило к уменьшению размера кристаллитов, и, соответственно, более высокой адсорбционной способности. Стоит отметить, в этой же работе авторы показали, что фотокаталитическое окисление органических соединений на поверхности допированного РЗМ  $\text{TiO}_2$  протекает не за счет радикалов  $\text{OH}^\bullet$ , а за счет генерации других активных форм кислорода (АФК).

#### 1.1.4 Морфология частиц

Морфология частиц является одним из ключевых параметров позволяющих управлять фотоактивностью  $\text{TiO}_2$ . Формирование частиц  $\text{TiO}_2$  различного форм-

фактора позволяет регулировать соотношение внешней поверхности и объема частиц, что открывает возможность подбора морфологии материала с наилучшей ФКА.

По морфологии НЧ  $\text{TiO}_2$  (1 - 100 нм) можно разделить на три группы: сферические (наносферы, наногранулы, нанопластины), вытянутые (наностержни, нанотрубки, нанопроволоки, нановолокна, наноиголы, нанопетали, нановискеры, нанотрубки и нановолокна) и плоские (нанопластины, нанопластины, нанопленки и нанопокрyтия). Часто морфология определяет область применения  $\text{TiO}_2$ . Например, сферические наноматериалы предпочтительны в электронике, фотодинамической терапии, датчиках, зондах, катализе и антимикробных приложениях [59].

На рисунках 1.4 - 1.6 представлена морфология частиц  $\text{TiO}_2$  с различными полиморфными модификациями (анатаз, брукит, и рутил) [60].

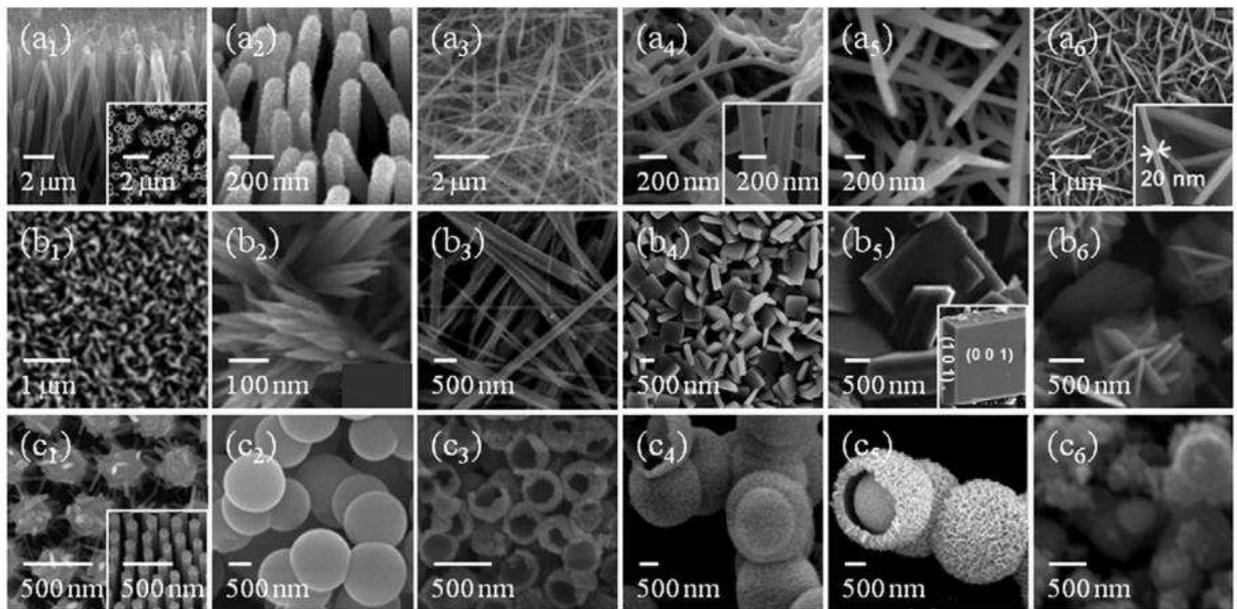


Рисунок 1.4 - СЭМ-изображения  $\text{TiO}_2$  со структурой анатаза: (a<sub>1</sub> и a<sub>2</sub>) - нанотрубки, (a<sub>3</sub> и a<sub>4</sub>) - нановолокна, (a<sub>5</sub>) - наностержни, (a<sub>6</sub>) - наностержни и нанопластинами, (b<sub>1</sub>) - массивы наностержней, (b<sub>2</sub>) - нановолокна, (b<sub>3</sub>) - нанопроволоки, (b<sub>4</sub> b<sub>6</sub>) - нанопроволоки, (c<sub>1</sub>) - 3D-сеть, (c<sub>2</sub>) - наносферы, (c<sub>3</sub>) - нанокупки, (c<sub>4</sub> и c<sub>5</sub>) - наносферы и (c<sub>6</sub>) - наночастицы. Вставки (a<sub>1</sub>, a<sub>4</sub>, a<sub>6</sub>, b<sub>5</sub> и c<sub>1</sub>) отвечают соответствующим изображениям с большим увеличением

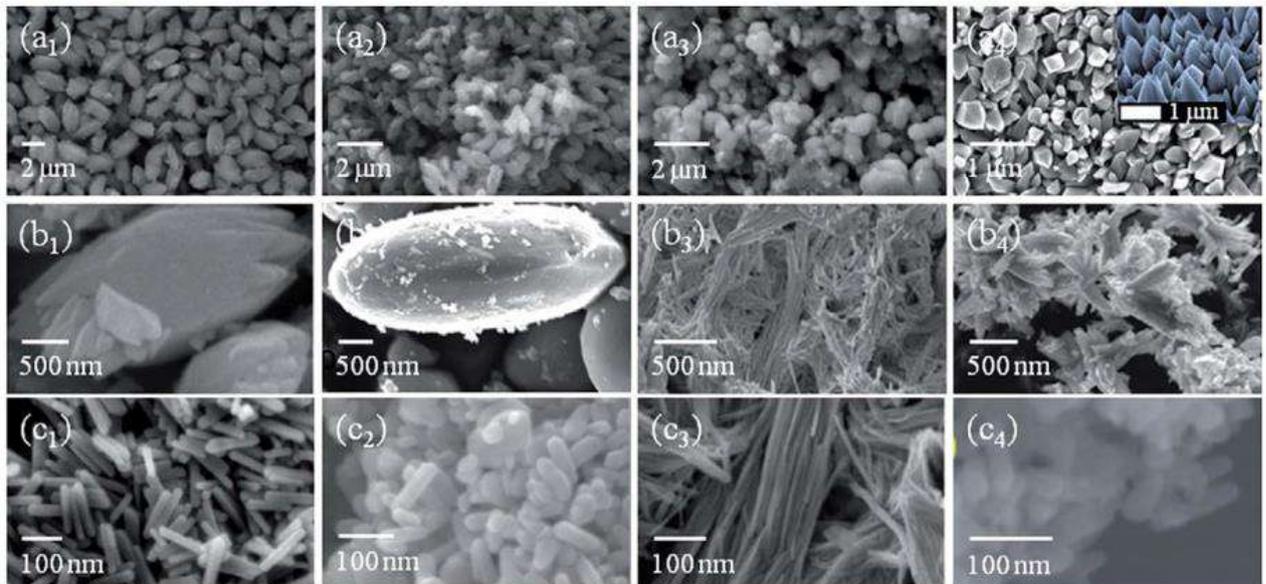


Рисунок 1.5 - СЭМ-изображения  $\text{TiO}_2$  со структурой брукита: (a<sub>1</sub> – b<sub>2</sub>) - микрочастицы, (b<sub>3</sub>, c<sub>3</sub>) - нанотрубки, (b<sub>4</sub>) - наноструктуры, (c<sub>1</sub> - c<sub>2</sub>, c<sub>4</sub>) – наностержни

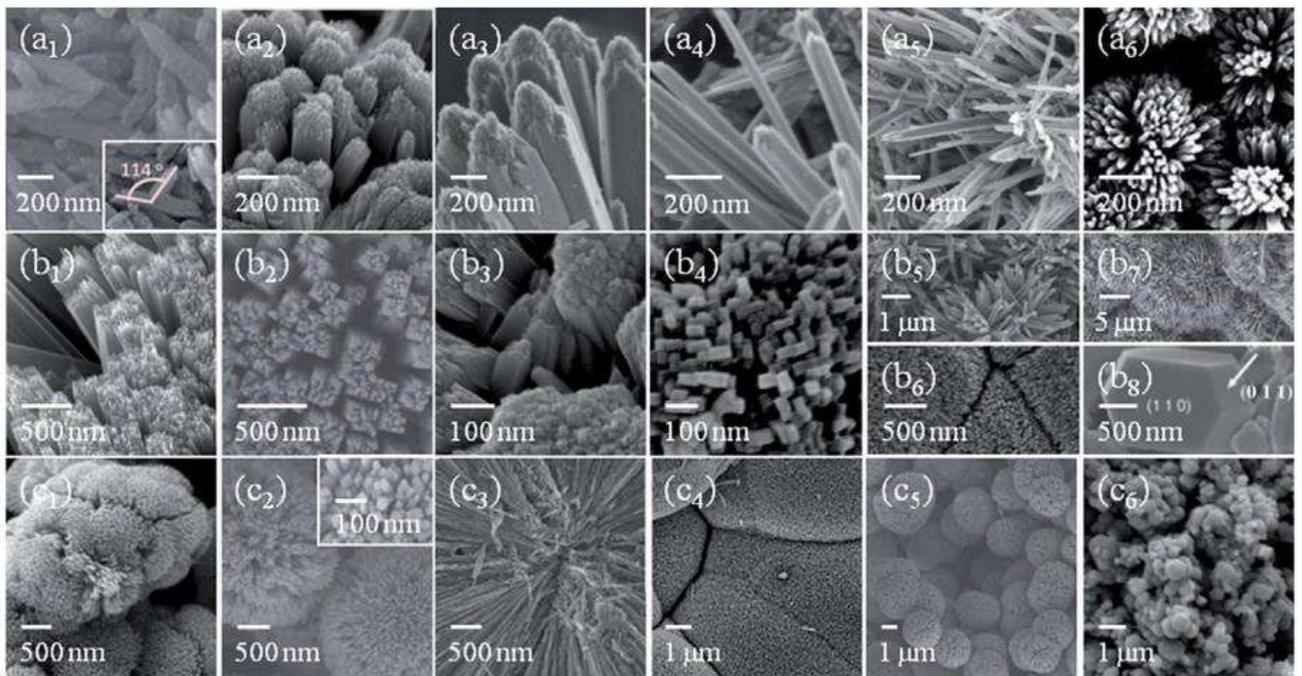


Рисунок 1.6 - СЭМ-изображения  $\text{TiO}_2$  со структурой рутила: (a<sub>1</sub> – a<sub>6</sub>) - сферы из наностержней, (b<sub>1</sub> - b<sub>7</sub>) - пучки наностержней, (b<sub>8</sub>) - монокристалл, (c<sub>1</sub>) - самосборные нанопроволоки, (c<sub>2</sub>) - микросферы, (c<sub>3</sub>) - массивы наностержней, (c<sub>4</sub>) - квазисферы, (c<sub>5</sub>) - микросферы и (c<sub>6</sub>) - наночастицы

Анизотропные частиц  $\text{TiO}_2$  часто применяются в микроэлектронике, оптических датчиках, биологических сенсорах и средствах доставки лекарств. Плоские наноматериалы  $\text{TiO}_2$  используются для покрытий, в перевязочных материалах, тканевой инженерии, а также в качестве клеточных каркасов.

На сегодняшний день в фотокатализе не определены основные требования к морфологии частиц  $\text{TiO}_2$ . Связано это с сильным расхождением результатов различных научных групп. В связи с этим поиск подходящей для фотокаталитических процессов морфологии НЧ  $\text{TiO}_2$  остается открытым направлением исследований.

При исследовании влияния размеров коллоидных частиц  $\text{TiO}_2$  на ФКА, рассматривались синтезированные НЧ  $\text{TiO}_2$  различного диаметра (от 10 до 500 нм), соответствующие модификациям анатаза и рутила [61]. Было показано, что ФКА НЧ  $\text{TiO}_2$  с уменьшением их диаметра увеличивается как для модификации анатаза, так и для рутила. Однако отмечалась более высокая реакционная способность анатаза в сравнении с рутилом. При измерении спектров поглощения НЧ  $\text{TiO}_2$  было установлено, что с увеличением их диаметра максимум спектра поглощения сдвигается из ультрафиолетовой в длинноволновую область электромагнитной шкалы ( $\lambda_{\text{max}} = 371$  нм при  $d_{\text{част.}} = 10$  нм, и  $\lambda_{\text{max}} = 390$  нм при  $d_{\text{част.}} \geq 500$  нм). От модификации диоксида титана зависит ШЗЗ и фотолюминисценция частиц. Так, для анатаза с частицами меньшего размера ШЗЗ равна 3,18 эВ, а для частиц с большим диаметром составляет 3,32 эВ. Для частиц модификации рутила аналогичного размера ширина запрещенной зоны изменяется в 2 раза меньше. При фотовозбуждении образцов анатаза светом длиной волны 300 нм, максимум спектра фотолюминисценции в зависимости от размеров частиц сдвигался от 408 до 420 нм для частиц 10 и 500 нм, соответственно. Аналогично меняется величина удельной площади поверхности НЧ  $\text{TiO}_2$  для анатаза ( $d_{\text{част.}} = 38$  нм,  $S_{\text{уд.}} = 1026$  м<sup>2</sup>/г,  $d_{\text{част.}} = 530$  нм,  $S_{\text{уд.}} = 26$  м<sup>2</sup>/г) и для рутила ( $d_{\text{част.}} = 55$  нм,  $S_{\text{уд.}} = 533$  м<sup>2</sup>/г,  $d_{\text{част.}} = 400$  нм,  $S_{\text{уд.}} = 26$  м<sup>2</sup>/г). Полученные данные указывают на то, что НЧ модификации анатаза обладают более высокой ФКА, чем частицы со структурой рутила.

## 1.2 Способы получения наноструктурированного $\text{TiO}_2$

### 1.2.1 Гидротермальный синтез

Гидротермальный метод широко используется при получении наноструктурных материалов. Процесс обычно проводят в автоклаве под давлением с реакцией в водном растворе [62 - 63]. Автоклав позволяет поднимать температуру выше температуры кипения воды, достигая давления насыщения паров. Данный синтез широко используется для получения НЧ  $\text{TiO}_2$ , которые получают осаждением титанового прекурсора водой [64 - 65]. Осаждение в гидротермальных условиях позволяет контролировать размер, морфологию, кристаллическую структуру и химический состав получаемых частиц путем регулирования состава раствора, температуры реакции, давления, свойств растворителя, добавок и времени процесса [66]. Недостатками данной методики являются сложность управления процессом роста и потребность в дорогостоящих автоклавах.

### 1.2.2 Сольвотермальный синтез

Сольвотермальный метод идентичен гидротермальному, за исключением того, что для этого процесса могут использоваться различные растворители, кроме воды. Синтез в гидротермальных условиях обычно проводится при сверхкритической температуре воды ( $374^\circ\text{C}$ ). В сольвотермальном синтезе растворитель под давлением от среднего до высокого (1 - 10000 атм) и температуре ( $100 - 1000^\circ\text{C}$ ), который способствует взаимодействию прекурсоров во время синтеза. С помощью метода сольвотермального синтеза можно синтезировать тонкие пленки, объемные порошки, монокристаллы и нанокристаллы [67]. Данный метод можно использовать для получения термодинамически стабильных и метастабильных состояний, включая новые материалы. Сольвотермальный синтез обычно используется для получения ультрадисперсных и чистых по фазе

нанокристаллических частиц  $\text{TiO}_2$  [68]. НЧ  $\text{TiO}_2$ , полученные в сольвотермальных условиях, широко используются в оптических устройствах и биотехнологии [69]. Метод позволяет лучше контролировать распределение частиц по размерам, форме и кристалличности, чем гидротермальный метод. Более того, получение наноструктур  $\text{TiO}_2$  при использовании сольвотермального синтеза возможно как при помощи поверхностно-активных веществ, так и без их участия. Однако недостаток этого способа также очевиден в том, что для повышения температуры раствора в автоклаве до заданного значения требуется относительно длительное время [70].

### 1.2.3 Осаждение из газовой фазы

Существует множество способов получения различных наноструктур путем осаждения материалов на различные подложки из газовой фазы. Правильно спроектированная вакуумная система необходима во избежание неконтролируемого окисления материалов в процессе испарения. Газофазные методы идеально подходят для нанесения различных типов материалов. Химическое осаждение из паровой фазы (CVD) представляет собой гибридный метод с использованием химических веществ в паровой фазе. CVD позволяет покрыть большие площади поверхности за короткое время и широко используется в производстве высокочистых и высокоэффективных твердых материалов.

С помощью CVD в результате химической реакции или разложения предшественника в газовой фазе получают тонкие пленки модифицированного  $\text{TiO}_2$  [71 - 74]. Свойства пленок зависят от типа прекурсора, процесса активации и рабочего давления [73].

Физическое осаждение из паровой фазы (PVD) является еще одним методом получения тонких пленок. Они образуются из газовой фазы, но без химического перехода от прекурсора к конечному продукту. Газообразный поток следует по прямой линии от источника к подложке. Это приводит к эффектам тени, которых нет в технике CVD [74]. Для испарения исходного материала используются

различные методы нагревания, такие как резистивный нагрев, электронный луч, лазер или катодная дуга. Исходные материалы необходимо выпускать под контролируемым давлением, чтобы минимизировать столкновения молекул газа и контролировать толщину осажденной пленки. Для тонких пленок  $\text{TiO}_2$  сфокусированный пучок электронов нагревает материал диоксида титана. Электроны производятся из вольфрамовой проволоки, нагреваемой током. Тонкие пленки  $\text{TiO}_2$ , осажденные при испарении электронным пучком, обладают превосходными характеристиками по сравнению с пленками, выращенными методом CVD, такими как гладкость, проводимость и кристалличность. Однако, с другой стороны, процесс PVD медленнее и более трудоемкий [75]. Методы осаждения из газовой фазы требуют использования сложного вакуумного оборудования, недостатками которого являются высокая стоимость и низкая производительность.

#### **1.2.4 Осаждение из жидкой фазы**

Нанокристаллические порошки  $\text{TiO}_2$  могут быть получены химическим осаждением из пересыщенных растворов солей титана [76]. Важную роль при осаждении играет pH реакции. Для осаждения основных оксидов путем удаления большого количества высвобождаемых протонов требуется высокое значение pH, а для амфотерных оксидов - низкое значение pH. С помощью контроля pH осаждения можно управлять размерами частиц в формируемых осадках [77]. Существует огромное разнообразие подходов получения кристаллических порошков  $\text{TiO}_2$  путем осаждения из жидкой фазы [78 - 80]. Метод является весьма простым и не требует сложного аппаратного оформления. К недостаткам химического осаждения стоит отнести следующее: обширная агломерация частиц, плохой контроль морфологии и распределение формируемых частиц по размерам.

### 1.2.5 Золь-гель метод

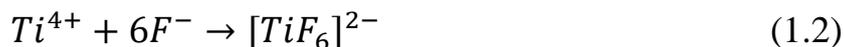
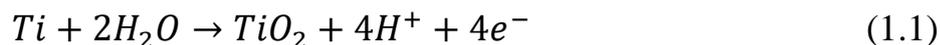
Интерес к золь-гель технологии неорганических материалов начался еще в середине 1800-х годов, когда Эбельмен [81 - 82] и Грэхем [83] изучали силикагели. Они наблюдали, что гидролиз тетраэтилортосиликата в кислых условиях приводит к образованию  $\text{SiO}_2$  в форме «стеклоподобного материала». Однако из-за чрезвычайно длительного времени сушки, необходимого для получения больших монолитных деталей, этот метод не вызывал особого технологического интереса. Гели привлекли к себе внимание с конца 1800-х благодаря феномену колец Лизеганга [84], исследованным Оствальдом и лордом Рэлеем. Несмотря на огромный объем литературы, опубликованной об этих исследованиях, физико-химические свойства гелей были установлены лишь в редких случаях.

Позже, Рой и его коллеги [85] осознали потенциал достижения очень высоких уровней химической гомогенности в коллоидных гелях. Они внедрили золь-гель метод в керамическую промышленность в 1950-х и 1960-х годах, синтезируя большое количество новых керамических оксидных композиций (Al, Si, Ti, Zr и т.д.), недоступных традиционными методами керамического порошка.

В 1980-х годах золь-гель метод интенсивно использовался микрооптической и гетерогенной каталитической промышленностью [86].

### 1.2.6 Электролитический метод

Электрохимический метод позволяет сформировать на поверхности титана покрытие с уникальной высокоупорядоченной структурой из НТ  $\text{TiO}_2$ . Достоинством получаемых анодированием титана покрытий является очень узкое распределение НТ по размерам и возможность управлять ими с помощью условий синтеза [87]. Образование высокоупорядоченной матрицы из НТ  $\text{TiO}_2$  происходит в результате протекания двух конкурирующих процессов: электрохимическое образование оксида титана (реакция 1) и его химическое растворение фторид – ионами (реакция 2).



Скорость обеих реакции может быть увеличена за счет роста напряжения процесса (электрического поля). Однако в процессе анодирования по мере увеличения толщины оксидного слоя электрическое поле в пленке постепенно уменьшается, что приводит к снижению скорости образования оксидного слоя. В процессе анодирования титана без добавления фторид-ионов на его поверхности происходит образование слоя гидроксида титана, который ухудшает диффузию реагентов к поверхности металла, и соответственно, приводит к снижению скорости окисления титана. Добавление фторид-ионов в электролит способствует изменению механизма анодирования титана и приводит к формированию высокоупорядоченной матрицы из НТ  $TiO_2$ . Ионы фтора оказывают два эффекта:

1. образуют комплекс с транспортируемыми катионами на границе раздела оксид-электролит, предотвращая осаждение  $Ti(OH)_xO_y$ ;
2. растворяют локально барьерный слой с образованием водорастворимых  $[TiF_6]^{2-}$  комплексов, что приводит к формированию самоорганизующегося пористого покрытия в виде упорядоченной матрицы НТ  $TiO_2$  [88].

### 1.3 Деструктивные методы очистки воды от фенола

Фенольные соединения присутствуют в сточных водах различных отраслей промышленности, таких как нефтепереработка, нефтехимия, фармацевтика, производство смол, пластмасс, красок, целлюлозы, бумаги и изделий из дерева [89 - 91]. Сброс этих соединений без очистки может привести к серьезному риску для здоровья людей, животных и водных систем. Фенол обладает опасными для здоровья последствиями острого и хронического характера. Разовое воздействие фенола на человека вызывает раздражение кожи, глаз и слизистых оболочек. Длительное воздействие может привести к мышечной слабости, тремору, сбою

дыхания, коме и полной остановки при смертельных дозах у человека. Хронические последствия воздействия фенола выражаются в анорексии, потере веса, диарее, головокружении, слюноотделении и темной окраске мочи, раздражению центральной нервной системы, печени, почек и сердечно-сосудистой системы [92 - 94]. Исследования на животных показали снижение массы тела плода, задержку роста и аномальное развитие у потомства. Поэтому очистки сточных вод, загрязненных соединениями фенола и его производных, таких как бисфенол А, хлорфенолы и фенольные эндокринные соединения весьма актуальна [94].

Удаление фенолов из промышленных сточных вод осуществляется традиционными и усовершенствованными способами. Традиционные методы: паровая дистилляция, жидкостно-жидкостная экстракция, адсорбция, твердофазная экстракция, окисление влажным воздухом, каталитическое окисление влажным воздухом и биоразложение. Передовые технологии включают электрохимическое окисление, фотоокисление, озонирование, УФ/ $H_2O_2$ , реакцию Фентона, мембранные процессы и ферментативную обработку [95].

### 1.3.1 Фотокатализ

Фотокатализ - это сочетание фотохимии и катализа, при котором требуется и свет, и катализатор для начала или ускорения химического превращения, его механизм представлен на рисунке 1.7 [96].

Начинается процесс с поглощения электромагнитного излучения, которое возбуждает электрон из валентной зоны в зону проводимости, оставляя дырку в валентной зоне. Для генерации электрон – дырочной пары в  $TiO_2$  необходимо использовать ультрафиолетовое излучение с энергией фотонов, равной или превышающей энергию запрещенной зоны  $TiO_2$  ( $h\nu \geq 3,20$  эВ при  $\lambda \leq 380$  нм) [97].

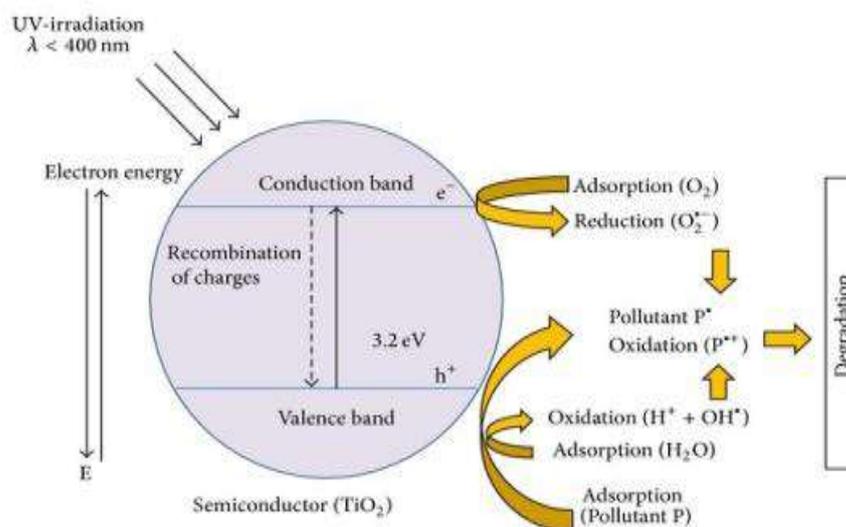


Рисунок 1.7 – Схематическое изображение процесса фотокатализа на  $\text{TiO}_2$

Затем электрон и дырка мигрируют на поверхность частицы  $\text{TiO}_2$  и принимают участие в окислительно – восстановительных реакциях с адсорбированными на поверхности  $\text{TiO}_2$  молекулами, такими как вода, ионы гидроксида ( $\text{OH}^-$ ), органические соединения и кислород. Дырка валентной зоны ( $h^+$ ) участвует в процессе окисления, в то время как электрон зоны проводимости ( $e^-$ ) в реакции восстановления [98]. Носитель заряда  $h^+$  окисляет  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{OH}^-$  до гидроксильного радикала ( $\text{OH}^\bullet$ ), который является высокоэффективным неселективным окислителем. Он легко воздействует на загрязняющие вещества, адсорбированные на поверхности диоксида титана в водном растворе, разлагая их до  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  [98]. В зоне проводимости (СВ) электрон восстанавливает адсорбированные молекулы кислорода ( $\text{O}_2$ ) до супероксид – анион радикала ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ). Взаимодействия данных радикалов с любыми органическими соединениями, в том числе вредными микроорганизмами, приводит к разложению последних [99].

В случае, когда описанные выше процессы на поверхности  $\text{TiO}_2$  не происходят, наблюдается рекомбинация носителей заряда, что приводит к значительному снижению эффективности фотокатализа на  $\text{TiO}_2$  [100 - 101]. Рекомбинация электронов с дырками - это реакция, конкурирующая с реакциями

взаимодействия электронов и дырок с адсорбированными химическими соединениями на поверхности  $\text{TiO}_2$  [102 - 103].

К основным факторам, влияющим на фотокатализ, относятся: концентрация, размер частиц, площадь поверхности и природа фотокатализатора, интенсивность света, длина волны, pH среды, температура, природа адсорбции [104 - 105].

Благодаря уникальным фотоактивным свойствам  $\text{TiO}_2$  обладает очень широкими областями применения в различных высокотехнологичных направлениях (рисунок 1.8): системы очистки воды и воздуха, фотокаталитический синтез, защитные покрытия, восстановление  $\text{CO}_2$ , солнечная энергетика и фотолиз воды [106 - 107].

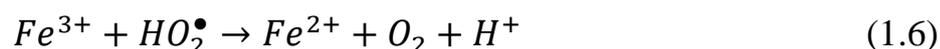
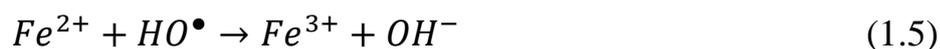
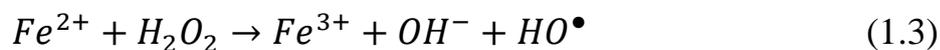


Рисунок 1.8 - Области применения НТ  $\text{TiO}_2$

### 1.3.2 Процесс Фентона

Реагент Фентона представляет собой смесь водных растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$  и соли двухвалентного железа при низком pH, который позволяет проводить деструкцию большинства органических соединений. Железо (II) реагирует с перекисью

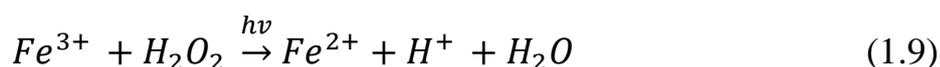
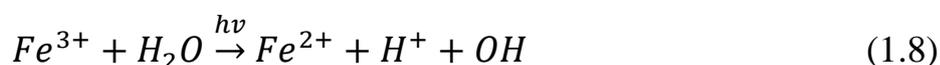
водорода, образуя гидроксильные радикалы и железо (III), последнее в кислой среде регенерируется перекисью водорода обратно в Fe (II). Кроме того, процесс Фентона имеет ряд других исполнений в виде фото Фентона и электро-Фентона [108 - 111].



Классический процесс Фентона используется в качестве предварительного метода обработки загрязняющих веществ для снижения их токсичности. В [108] исследовали комбинацию процесса Фентона и анаэробного биологического процесса на примере сточных вод оливкового завода (содержащих полифенолы и фенольные соединения от 2 до 80000 мг/л), высокотоксичных для прямой биологической очистки. С помощью реакции Фентона при pH = 3,5 в течение 8 часов было окислено 82,5% полифенола и получены стоки, пригодные для анаэробной очистки.

### 1.3.3 Процесс фото-Фентона

Комбинация пероксида водорода и ультрафиолетового излучения с ионами  $Fe^{2+}$  или  $Fe^{3+}$  приводит к образованию большего количества гидроксильных радикалов и, в свою очередь, увеличивает скорость разложения органических загрязнителей. Реакция Фентона заканчивается, когда все ионы  $Fe^{2+}$  израсходованы. Фотохимическая регенерация этих ионов происходит по уравнениям 9 и 10. Вновь образовавшиеся ионы железа снова вступают в реакцию с  $H_2O_2$ , образуя гидроксильный радикал и ион железа, и таким образом цикл продолжается:



Процесс фото-Фентона эффективен при  $\text{pH}=3,0$ , когда гидроксильные комплексы  $\text{Fe}^{3+}$  более растворимы, а  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  более фотоактивен [112]. Процесс фото-Фентона более эффективен, чем простая реакция Фентона. Отмечалось снижение затрат при использовании солнечного света вместо ультрафиолетового облучения; однако это сопровождалось снижением скорости разложения загрязняющих веществ.

### 1.3.4 Озонирование

Метод озонирования обладает окисляющей способностью, бактерицидным действием, а также устраняет неприятные запахи и возвращает воде естественный цвет, вследствие чего широко используется для очистки воды от фенола. При этом образуются дикарбоновые кислоты, углекислый газ и вода. Окислительные свойства озона в воде проявляются в реакциях прямого и радикального окисления. Этот метод используется для глубокой очистки сточных вод (до уровня  $0,05$  мг/л и ниже), содержащих трудно окисляемые биологические вещества [113].

В работе [114] был изучен процесс озонирования п-нитрофенола при различных значениях  $\text{pH}$ . При  $\text{pH} = 2$ , обеспечивается прямая реакция с образованием промежуточных продуктов (гидрохинон, катехол, 4-нитрокатехол, щавелевая кислота, малеиновая кислота и фумаровая кислота). При  $\text{pH}=10$  образование промежуточной щавелевой кислоты происходило быстро, в отличие от нее при  $\text{pH}=7$  – медленнее. Было также обнаружено, что разложение п-нитрофенола в большей степени осуществлялось молекулярным путем, чем радикальным, и было практически одинаковым при  $\text{pH} 7$  и  $10$ .

В работе [115] определяли эффективность процессов окисления нонилфенолов ( $10$  мг/л) в гомогенных водных реакциях  $\text{O}_3$  и  $\text{UV/O}_3$  в проточной системе в зависимости от начальной концентрации озона. Через  $3$  минуты при начальной концентрации озона  $0,8$ ,  $1,0$  и  $2,0$  мг/л, достигалось окисление нонилфенола  $45$ ,  $52$  и  $60$  %, соответственно. Для системы  $\text{UV/O}_3$  и тех же концентрациях озона абсорбция составила  $60$ ,  $62$  и  $75$  %, соответственно.

## 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Методики получения образцов

#### 2.1.1 Получение покрытий TiO<sub>2</sub>

В качестве исходного материала для получения высокоупорядоченных покрытий из НТ TiO<sub>2</sub> методом анодирования был использован листовой титан марки ВТ1-00 толщиной 300 мкм. Получение покрытий осуществляли методом двухстадийного анодирования на образцах металлического титана размером 1×2 см. Анодирование проводили в потенциостатическом режиме при 60 В (источник постоянного тока Б5.120/0.75) в проточно-циркуляционной ячейке с вынесенной системой охлаждения при 25°C. Установка для получения покрытий представлена на рисунке 2.1.

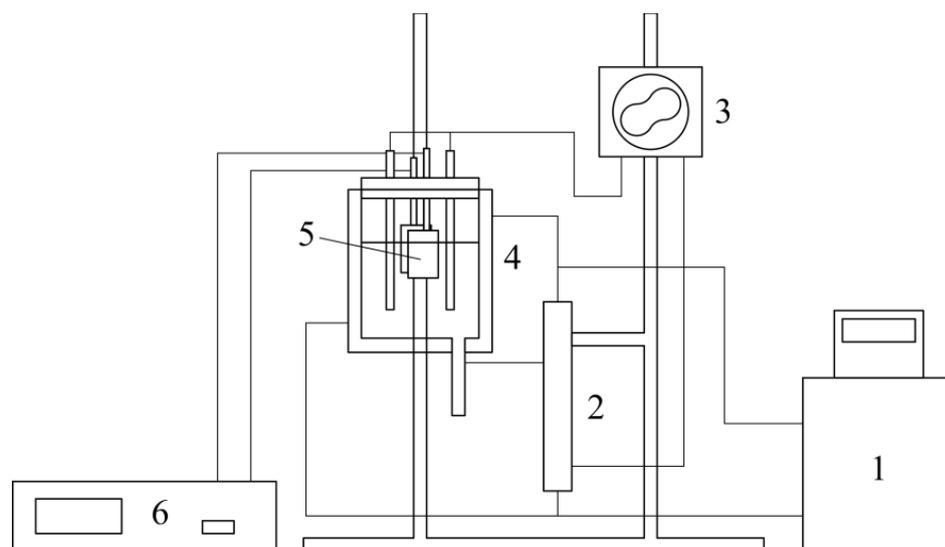


Рисунок 2.1 - Установка получения НТП TiO<sub>2</sub>:

- 1 - термостат, 2 - холодильник, 3 - перистальтический насос,  
4 - электрохимическая ячейка с рубашкой, 5 - катод и анод,  
6 - источник постоянного тока

Необходимый гидродинамический и температурный режим процесса анодирования достигали за счет циркуляции раствора в установке, которая

осуществлялась с помощью перистальтического насоса. В качестве катода использовали пластинку из никелевой фольги размером  $1 \times 2 \times 0,05$  см, установленную параллельно титановому аноду. В качестве раствора анодирования использовали этиленгликоль, содержащий 0.5 мас.%  $\text{NH}_4\text{F}$  и 4 мас.%  $\text{H}_2\text{O}$ . Перед нанесением покрытий металлические подложки титана обезжиривали с помощью ультразвуковой обработки в ацетоне. Для формирования покрытий только с одной стороны титановой пластинки, обратную сторону покрывали электроизоляционным лаком, который представлял собой раствор полиметилметакрилата в хлороформе. Продолжительность первого анодирования составляла 90 минут. После сформированное покрытие удаляли с помощью обработки в ультразвуковой ванне в растворе 2М  $\text{HCl}$ . Затем проводили повторное анодирование титановой пластинки в течение 180 минут с образованием высокоупорядоченного покрытия из НТ  $\text{TiO}_2$ . После второго анодирования пластинки промывали дистиллированной водой и сушили в потоке воздуха. Сформированные таким образом покрытия из оксида титана обладают аморфной структурой. Для получения кристаллической структуры  $\text{TiO}_2$  проводили термическую кристаллизацию полученных образцов в трубчатой печи Nabertherm R 100/750/13-1 («Nabertherm», Германия) в течение 3 часов при  $450^\circ\text{C}$  в потоке воздуха (10 мл/мин) с постоянной скоростью нагревания и охлаждения  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$  (рисунок 2.2).

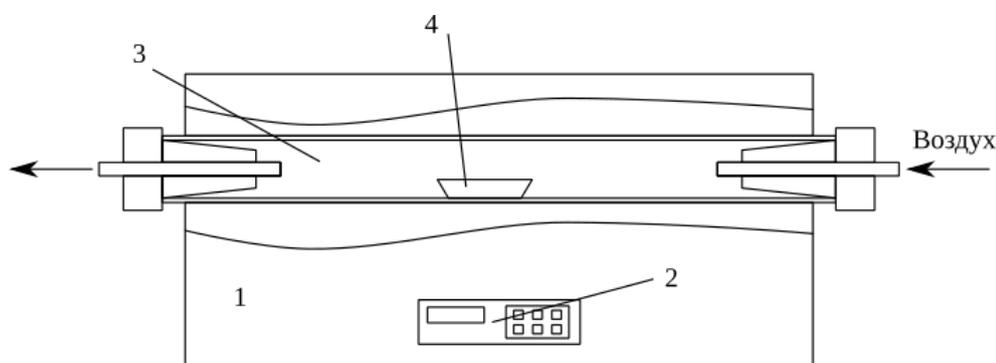


Рисунок 2.2 - Схематическое изображение трубчатой печи:

- 1 - корпус печи, 2 - панель управления, 3 - трубное пространство,  
4 - титановая лодочка с образцом

### 2.2.2 Получение модифицированных медью покрытий Cu-TiO<sub>2</sub>

Образцы НТ TiO<sub>2</sub>, модифицированные медью (НТ Cu-TiO<sub>2</sub>), получали с помощью сольвотермального метода в автоклаве. На рисунке 2.3 представлено схематическое изображение созданного для этих целей автоклава с помещенным внутрь образцом исходного покрытия.

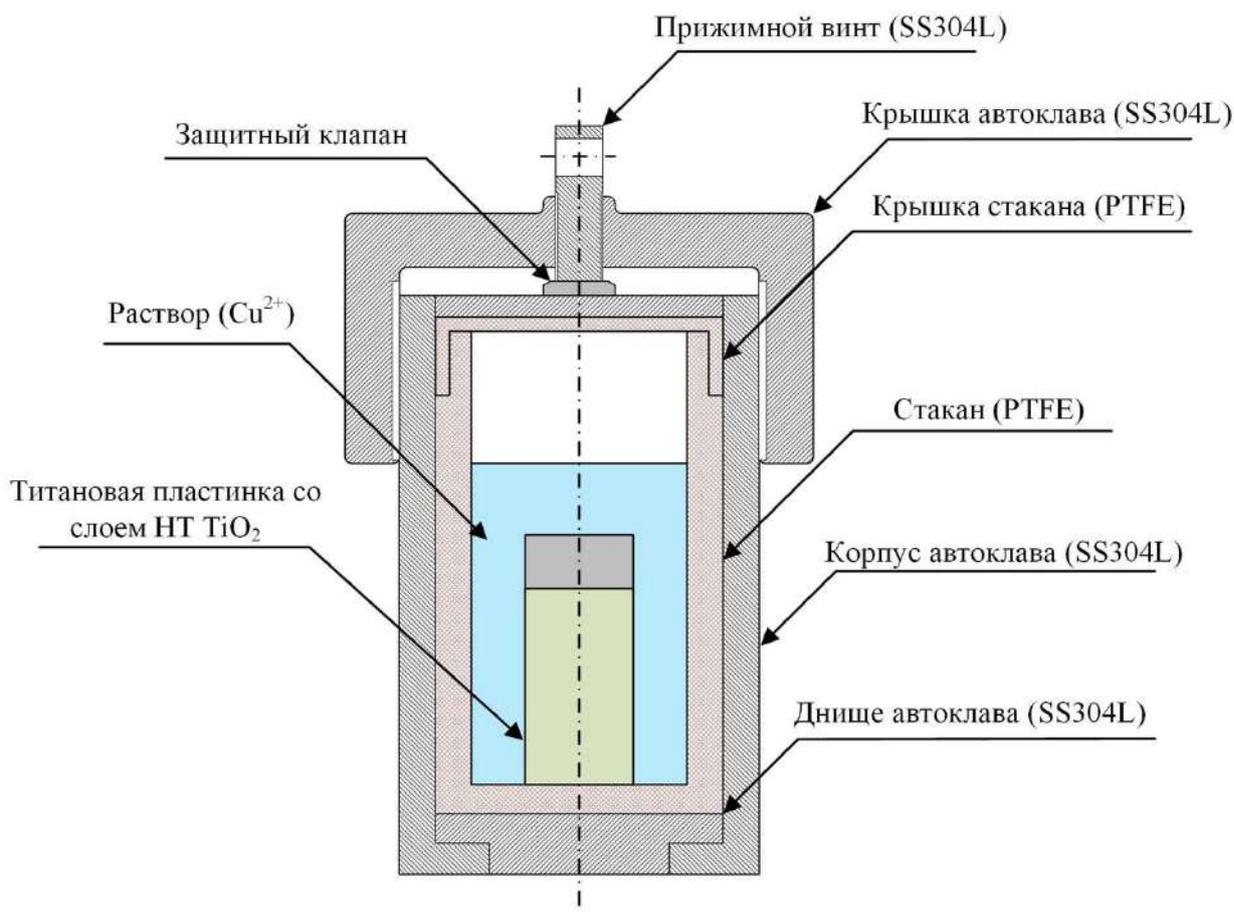


Рисунок 2.3 – Схематическое изображение автоклава

Автоклав изготовлен из нержавеющей стали марки SS304L и оснащен фторопластовым вкладышем объемом 20 мл. Герметичность автоклава обеспечивается путем прижимания фторопластовой крышки стакана с моментом силы 20 Н·м. Автоклав имеет защитный клапан, который срабатывает при превышении давления выше 10 атм.

Процесс модифицирования проводили в растворе ацетата меди II (25 ммоль/л) в этиленгликоле при температурах 80 – 180°C и продолжительности 15 – 180 мин. Степень заполнения автоклава рабочим раствором ацетата меди составляла 75 %. После модифицирования образец промывали дистиллированной водой и сушили в потоке воздуха. Кристаллизацию полученных покрытий проводили аналогично недопированным образцам (см. раздел 2.2.1) в трубчатой печи при температуре 450°C в потоке воздуха. Продолжительность термической обработки при 450 °C составляла 1 ч.

## **2.2 Методы исследования**

Исследования методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (ЭДС), рентгеноструктурного анализа (РСА), масс-спектрометрии с аргоновой индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), газовой хроматографии (ГХ), высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) были выполнены на оборудовании центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева. Анализ образцов с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и дифракции электронов проводили в научно-исследовательский центре коллективного пользования «Материаловедение и металлургия» НИТУ МИСиС.

### **2.2.1 Сканирующая электронная микроскопия**

Морфологию полученных образцов исследовали с помощью СЭМ на электронном микроскопе JSM-6510LV («JEOL», Япония). Анализируемые образцы фиксировали на алюминиевый держатель образцов с помощью токопроводящего углеродного скотча. Затем образцы покрывали слоем платины толщиной около 5 нм на установке JFC-1600 («JEOL», Япония). Микрофотографии образцов получали при детектировании вторичных электронов, ускоряющем напряжении - 20 кВ, фокусном расстоянии - 10 мм в диапазоне увеличений от  $\times 5000$  до  $\times 100000$ .

### **2.2.2. Энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектроскопия**

Анализ полуколичественного и качественного состава образцов осуществляли с помощью ЭДС на спектрометре X-MAX («Oxford Instruments», Великобритания), установленном в качестве приставки на СЭМ JSM-6510LV («JEOL», Япония). Количественную оптимизацию проводили по пластинке химически чистого титана ( $\geq 99,9\%$ ). Параллельно проводили 3 – 5 анализов в различных точках. Площадь анализа в одной точке составляла 2×2 мм. Время накопления одного рентгенофлуоресцентного спектра составляло 60 секунд при ускоряющем напряжении электронов 15 кВ. Равномерность распределения элементов по объему образца оценивалась с помощью функции элементного картирования.

### **2.2.3 Просвечивающая электронная микроскопия**

Тонкую структуру формируемых наноструктур исследовали с помощью ПЭМ на электронном микроскопе JEM-2100 («JEOL», Япония). Перед проведением анализа образцы покрытий механически отделяли от титановой подложки. Затем навеску образца массой 1 мг помещали в вialу с деионизированной водой объемом 1,5 мл и проводили диспергирование образца в ультразвуковой ванне УЗВ-1-0,5 («Сапфир», Россия) в течение 60 секунд. После водную дисперсию анализируемого образца наносили на держатель образцов для ПЭМ, в качестве которого использовали специальные сеточки из аморфного углерода. Анализ образцов проводили в светлопольном и темнопольном режимах при ускоряющем напряжении электронов – 200 кВ.

### **2.2.4 Дифракция электронов**

Качественный структурный анализ полученных наноматериалов осуществляли путем обработки картин дифракции электронов, полученных на

электронном микроскопе JEM-2100 («JEOL», Япония). Обработку электронограмм проводили в программном обеспечении Powder Diffraction Analyzer (ООО «Йося», Россия). На рисунке 2.4 представлено изображение с примером обработки электронограммы с помощью данного приложения.

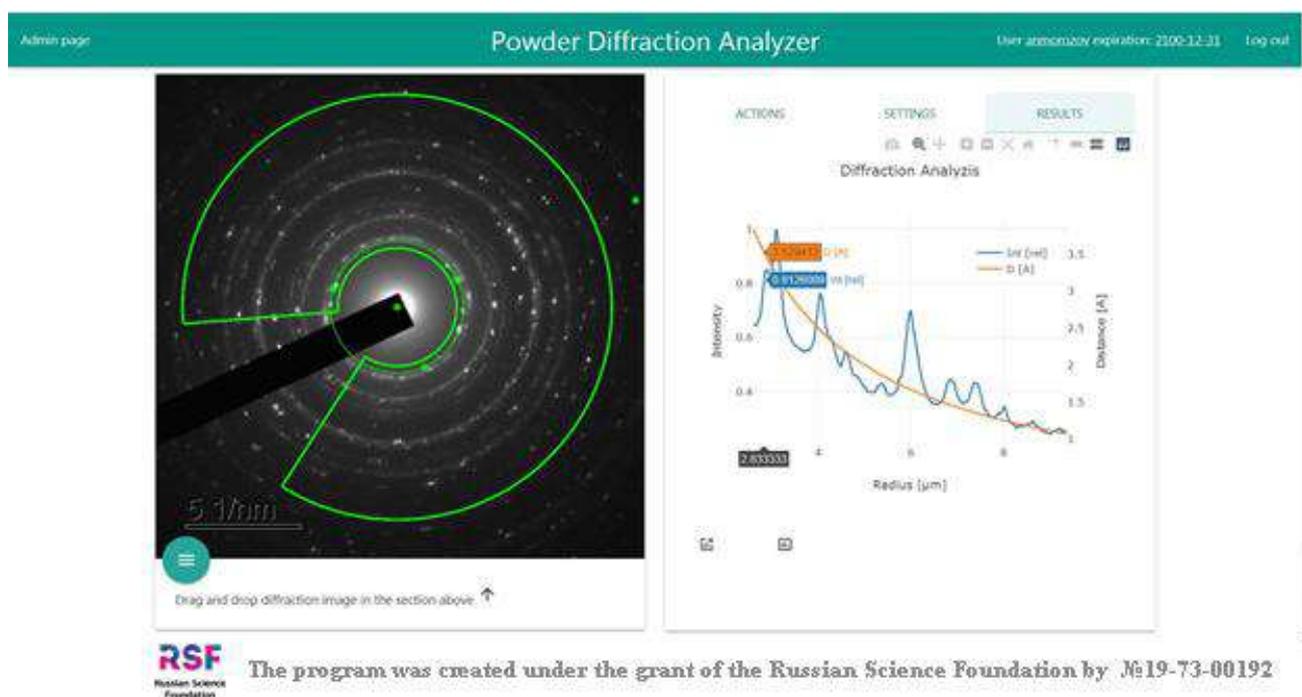


Рисунок 2.4 – Пример обработки электронограммы в приложении Powder Diffraction Analyzer

Идентификацию кристаллических фаз выполняли по установленным значениям межплоскостных расстояний с помощью электронной базы данных ICDD PDF-4+.

### 2.2.5 Дифракция рентгеновского излучения

Исследования кристаллической структуры фотоактивных покрытий проводили с помощью метода РСА на рентгеновском дифрактометре DX-2700 («Наоуан», Китай). Анализ осуществляли на вращающемся столике с поверхности покрытий, осажденных на металлический титан. Скорость вращения столика составляла 10 об/мин. В качестве детектора использовали линейный стриповый

позиционно-чувствительный детектор Mythen 2R 1D («Dectris», Швейцария). Съемку рентгеновских дифрактограмм проводили в геометрии Брегга-Брентано в диапазоне углов  $2\Theta$  от 15 до 70° (CuK $\alpha$ -излучение, Ni фильтр). Обработку полученных рентгенограмм осуществляли с помощью программы Jade 9 («MDI», США) с электронной базой данных ICDD PDF-4+.

### **2.2.6 Спектроскопия комбинационного рассеяния**

Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали с поверхности полученных покрытий, закрепленных на предметном столике микроскопа, с помощью спектрометра Senterra («Bruker», Германия). Для регистрации спектров применяли 180-градусная геометрии рассеяния с использованием полупроводниковых лазерных источников с длинами волн 532 и 785 нм при мощности излучения менее 0,2 мВт. Накопление КР-спектров проводили с поверхности покрытий диаметром 3 мкм при увеличении  $\times 50$ .

### **2.2.7 Спектроскопия диффузного отражения**

Оптические свойства фотоактивных покрытий в УФ - и видимой областях электромагнитного спектра изучали с помощью спектров диффузного отражения (СДО), полученных на спектрометре Specord 200 Plus («Analytik Jena», Германия). Спектры образцов записывали относительно образца сравнения, в качестве которого использовали сульфат бария. По полученным спектрам диффузного отражения проводили оценку значения ШЗЗ синтезированных образцов.

### **2.2.8 Электронная спектроскопия**

Электронные спектры поглощения водных растворов фенола и азорубина до и после фотокаталитической деструкции регистрировали с помощью двухлучевого спектрофотометра Cintra 303 («GBC Scientific Equipment», Австралия) в интервале

длин волн от 190 до 700 нм. Спектры снимали в кювете с длиной оптического пути 1 см.

Количественное определение азорубина в воде осуществляли по градуировочной зависимости оптической плотности раствора, измеренной при  $\lambda=662$  нм, от концентрации водного раствора азорубина.

### 2.2.9 Атомная спектроскопия

Измерения концентрации титана и меди в водной среде проводили на квадрупольном масс-спектрометре с аргоновой индуктивно связанной плазмой XSeriesII («Thermo Scientific», США). Градуировочную зависимость аналитического сигнала от концентрации титана и меди строили по 4 точкам (0 мкг/л, 1 мкг/л, 10 мкг/л и 100 мкг/л) с использованием разбавленных мультиэлементных стандартов ICP-MS-68 Solution A и ICP-MS-68A Solution B («High-Purity Standards», США). За «0» градуировочной зависимости принимали сигнал, полученный при измерении 2% раствора  $\text{HNO}_3$ . Измерение проводили по изотопам титана  $47\text{Ti}$  и  $49\text{Ti}$  и изотопу меди  $65\text{Cu}$  с дальнейшим усреднением полученных данных (полученные с каждого изотопа значения концентрации статистически идентичны). За предел обнаружения (ПО) элементов принимали утроенное стандартное отклонение аналитического сигнала, полученного по трем измерениям холостой пробы.

Для определения содержания меди навеску образцов НТ  $\text{Cu-TiO}_2$  растворяли в 2% растворе  $\text{HNO}_3$  в автоклаве при  $150^\circ\text{C}$ .

### 2.2.10 Газовая хроматография

Концентрацию фенола в воде определяли на газовом хроматографе TRACE 1310 («Thermo Scientific», Италия) с пламенно-ионизационным детектором. Концентрирование проб фенола проводили путем жидкофазной экстракции из водной среды в хлороформ.

Условия хроматографического разделения и детектирования:

- колонка: капиллярная колонка TG-5MS (30 м×0,25 мм×0,25 мкм);
- подвижная фаза: гелий;
- скорость потока гелия: 1,5 см<sup>3</sup>/мин;
- температура испарителя: 250°C;
- объем вводимой пробы: 1 мкл;
- режим деления: с делением потока «Split» (1:10);
- температурный режим термостата:
  - выдержка 1 минуту при 40°C;
  - нагревание до 140°C со скоростью 20°C/мин;
  - выдержка 1 минуту при 140°C;
  - охлаждение до 40°C.
- детектор: пламенно-ионизационный;
- температура детектора: 350°C.

Полученные данные обрабатывали в программе Chromcard. Количественный анализ проводили по градуировочной зависимости, которая была построена по результатам анализа 5 стандартных проб фенола в воде с концентрациями 0,5, 1, 2, 5, 10 мг/л. Предел чувствительности используемого метода анализа фенола в воде составлял 0,1 мг/л. Относительная погрешность измерений не превышала 20 %.

### 2.2.11 Жидкостная хроматография

Концентрацию фенола и продуктов его фотокаталитической деструкции определяли методом ВЭЖХ на жидкостном хроматографе Agilent 1260 Infinity II.

Условия хроматографического разделения и детектирования:

- подвижная фаза: ацетонитрил – раствор 1-%-ной фосфорной кислоты в воде (30:70 об. ч.);
- колонка: Poroshell 120 EC-C18 4,6×100 мм, 2,7 мкм;
- режим разделения: изократический;
- скорость потока: 1,0 см<sup>3</sup>/мин;

- температура: комнатная (25°C);
- объем петлевого дозатора: 20 мкл;
- детектирование: спектрофотометрическое (270 нм).

### 2.2.12 Определение концентрации пероксида водорода

Концентрацию пероксида водорода в пробах воды определяли йодометрическим титрованием. К 5 мл отобранной пробы воды добавляли 3 мл 10% раствора KI и 2 мл 30% раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Выделившийся иод с помощью микробюретки оттитровывали 0,1 – 0,01 М раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до бесцветной окраски раствора. Концентрацию H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ммоль/л) рассчитывали исходя из количества израсходованного Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на титрование по следующей формуле 2.1:

$$C_{H_2O_2} = \frac{C_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3} \cdot 1000}{V_{H_2O}}, \quad (2.1)$$

где,  $C_{Na_2S_2O_3}$  – концентрация раствора тиосульфата натрия, моль-экв/л;  
 $V_{Na_2S_2O_3}$  – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование пероксида водорода, мл;  $V_{H_2O}$  – объем пробы воды, мл

### 2.2.13 Определение фотокаталитической активности покрытий

Фотоактивность покрытий определяли в реакциях фотокаталитической деструкции фенола и азорубина в водной среде. Концентрацию фенола измеряли с помощью ГХ и ВЭЖХ (см. разделы 2.2.10 и 2.2.11), а концентрацию азорубина с помощью электронной спектроскопии (см. раздел 2.2.8). Схематическое изображение установки для определения фотоактивности материалов представлено на рисунке 2.5.

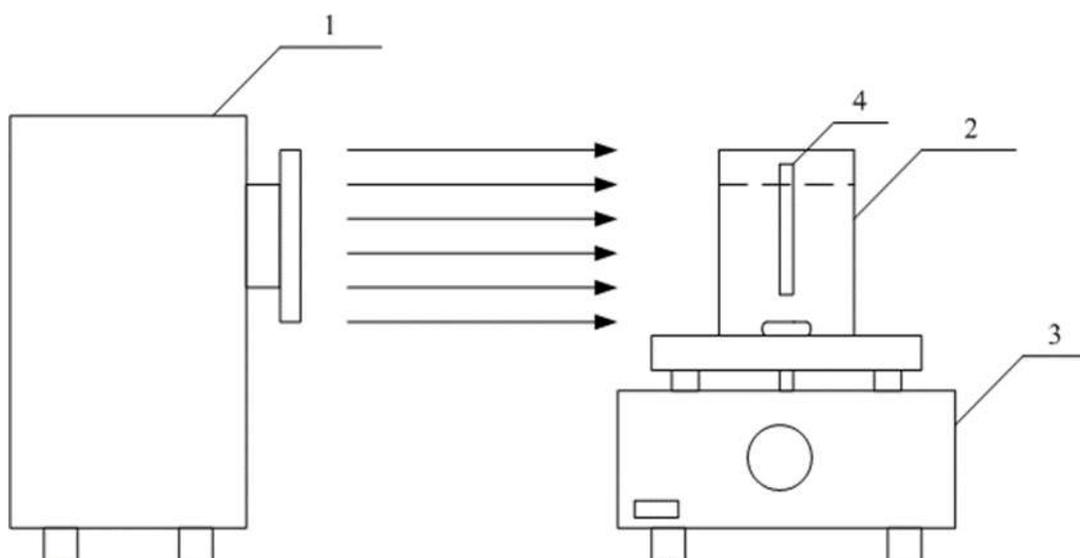


Рисунок 2.5 – Схема лабораторной установки для определения фотокаталитической активности покрытий:

1 – источник света (установка Xenon Solar Simulator XSS-5XD); 2 – кварцевая ячейка; 3 – магнитная мешалка; 4 – образец фотоактивного покрытия

Установка состояла из экспериментальной кварцевой ячейки 1 объемом 5 мл, магнитной мешалки 2 и источника освещения 3, в качестве которого использовали установку Xenon Solar Simulator XSS-5XD с интенсивностью светового потока (AM 1.5G)  $100 \text{ мВт/см}^2$ . Кварцевая ячейка была оснащена герметичной пластиковой крышкой, изготовленной на 3D-принтере. Образцы исследуемых покрытий фиксировали в крышке с помощью винтового соединения.

### 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

В настоящем разделе представлены результаты разработки нового методического подхода к получению фотоактивных покрытий на основе  $\text{TiO}_2$  путем введения медьсодержащих частиц в аморфную структуру диоксида титана с помощью сольвотермальной обработки с последующей кристаллизацией в специальных условиях. Данный подход модифицирования анодных НТ  $\text{TiO}_2$  является абсолютно новым и в научной литературе не представлен. В отличие от них, в настоящей работе модифицированию подвергается готовая аморфная матрица из НТ оксида титана, после чего осуществляется термическая кристаллизация образцов. Предложенный подход получения фотоактивных покрытий сочетает возможность варьирования пористой структуры исходных аморфных пленок оксида титана и условий сольвотермального процесса, что открывает возможность определения корреляции морфология-состав-активность для диоксида титана и создания материалов с наиболее подходящими свойствами для конкретной области применения в качестве фотокатализаторов.

Основные результаты данного раздела диссертационной работы опубликованы в работах [116 - 128].

#### 3.1 Высокоупорядоченные покрытия $\text{TiO}_2$

В качестве исходных объектов для последующего модифицированию медью были использованы высокоупорядоченные покрытия из НТ  $\text{TiO}_2$ , получаемые электрохимическим анодированием металлического титана. Известно, что наибольшей ФКА обладают покрытия, состоящие из НТ  $\text{TiO}_2$  с внутренним диаметром  $115 \pm 10$  нм, толщиной стенок  $10 \pm 2$  нм и длиной более 6 мкм [129 - 130]. В связи с этим, для модифицирования медью были использованы покрытия с вышеуказанными геометрическими характеристиками НТ.

### 3.1.1 Морфология и кристаллическая структура

Морфология полученных покрытий была исследована с помощью СЭМ. На рисунке 3.1 представлены микрофотографии СЭМ поверхности и скола покрытий НТ  $\text{TiO}_2$ , полученных анодированием титана [131].

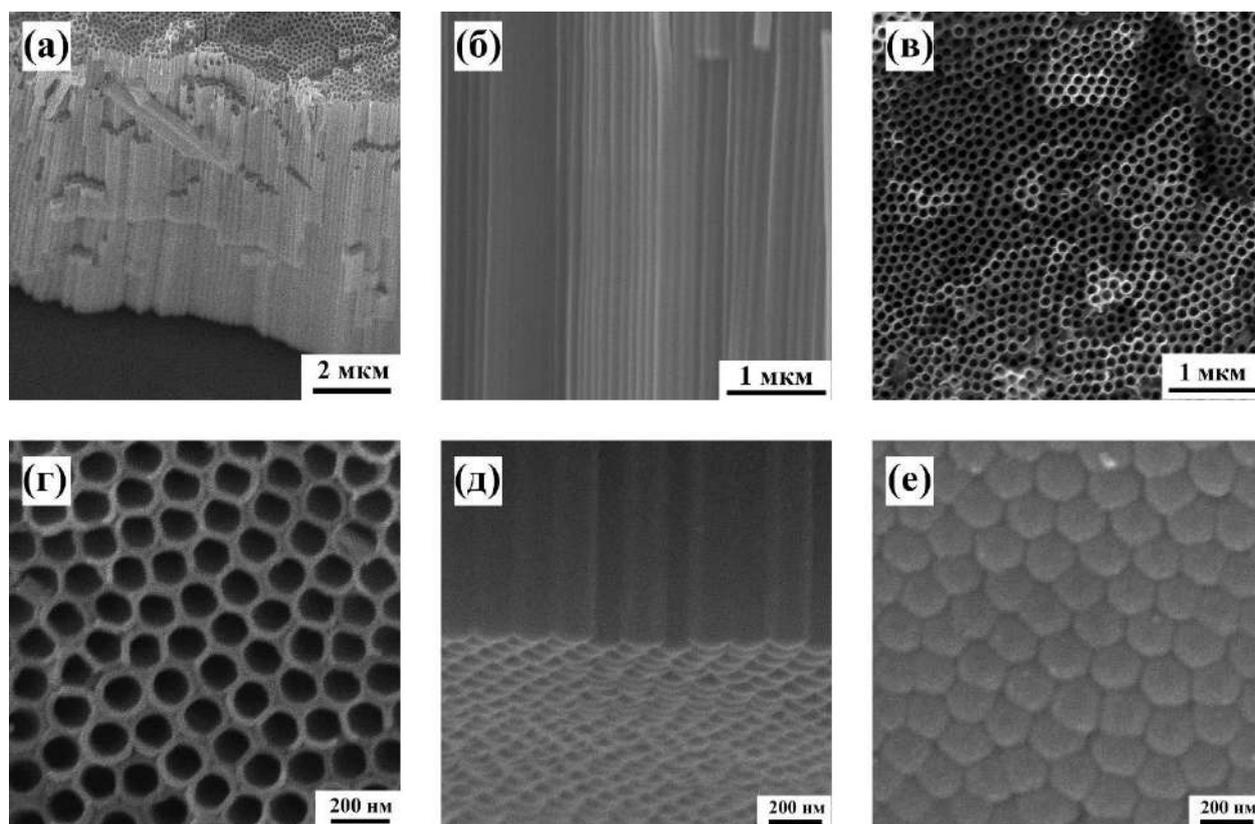


Рисунок 3.1 – СЭМ - изображения скола (а - б), участка поверхности (в - г) и обратной стороны (д - е) покрытия НТ  $\text{TiO}_2$

Судя по микрофотографиям СЭМ, исходные покрытия, полученные в процессе его анодирования (рисунок 3.1) представляют собой пленки из НТ оксида титана, которые характеризуются узким распределением по размерам ( $d_{\text{внут.}} = 115 \pm 10 \text{ nm}$ ) и высокой степенью упорядоченности. В соответствии с изображением скола пленки (рисунок 3.1б), НТ имеют гладкую внешнюю поверхность, расположены строго перпендикулярно металлической подложке и являются абсолютно однородными по всей длине. На виде сверху представленного покрытия видно, НТ являются открытыми, а со стороны барьерного слоя (обратной стороны)

имеют закрытое полусферическое дно, которым они крепятся к поверхности титановой подложки. На микрофотографиях участков как нижней, так и верхней поверхности пленки, наблюдается организация НТ в гексагональные домены, что свидетельствует об их высокой степени упорядоченности по всей длине. Кроме того, нижняя часть пленки покрыта промежуточным барьерным слоем из  $\text{TiO}_2$ , который повторяет полусферическую текстуру дна НТ, что обеспечивает им дополнительную устойчивость.

Известно, что высокой ФКА обладает только кристаллический  $\text{TiO}_2$ , в то время как в результате анодирования металлического титана образовавшееся на его поверхности аморфное оксидное покрытие, не обладает [132]. В связи с этим кристаллизацию полученных анодированием титана покрытий проводили при термической обработке, условия которой приведены в разделе 2.1.1 настоящей работы. Изменения упорядоченной структуры  $\text{TiO}_2$  в процессе термического воздействия было исследовано с помощью СЭМ (рисунок 3.2).

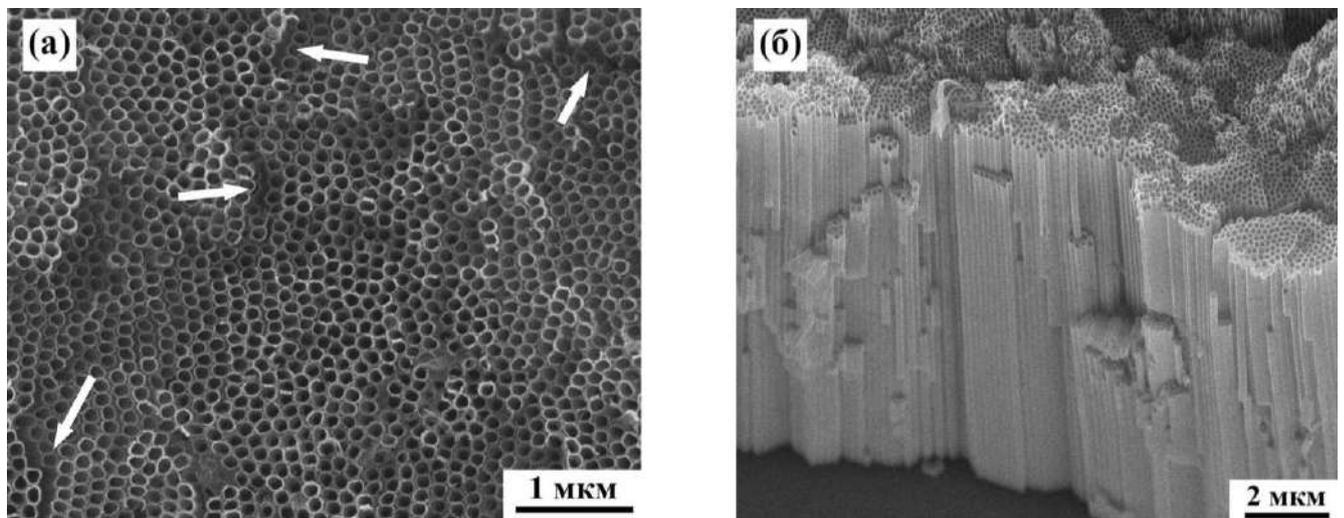


Рисунок 3.2 – СЭМ - изображения локального участка поверхности (а) и скола (б) покрытия НТ  $\text{TiO}_2$  после термообработки

Как видно, термическая обработка покрытия при  $450^\circ\text{C}$  в течение 60 минут в потоке воздуха не приводит к существенным изменениям высокоупорядоченной матрицы НТ  $\text{TiO}_2$ , но отмечается сжатие аморфной матрицы, что обусловлено увеличением плотности  $\text{TiO}_2$  в процессе кристаллизации из аморфного состояния в

кристаллическую структуру и отражается в появлении трещин между НТ  $\text{TiO}_2$  размером до 100 нм (рисунок 3.2). При этом отмеченное уплотнение НТ не приводит к значительным изменениям внутреннего диаметра НТ, который находится в пределах 105 – 125 нм. Доля НТ  $\text{TiO}_2$  в гексагональном окружении после термической обработки сохраняется и составляет  $74 \pm 6\%$ . Такое расположение НТ свидетельствует о наличии плотнейшей упаковки, обеспечивающей увеличение поверхности контакта НТ с реагентом в процессе фотокатализа и, соответственно, максимальную активность пленочного покрытия, а также увеличение его механической прочности.

Исследование тонкой структуры отдельных НТ  $\text{TiO}_2$  до и после термической обработки было выполнено с помощью ПЭМ (рисунок 3.3).

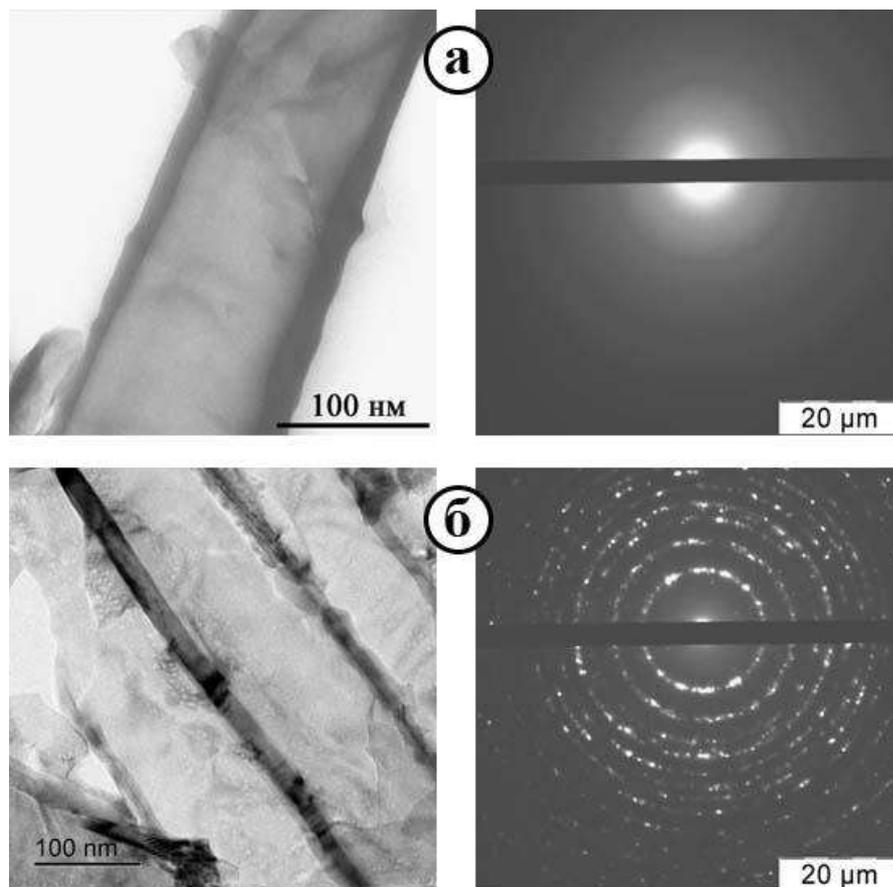
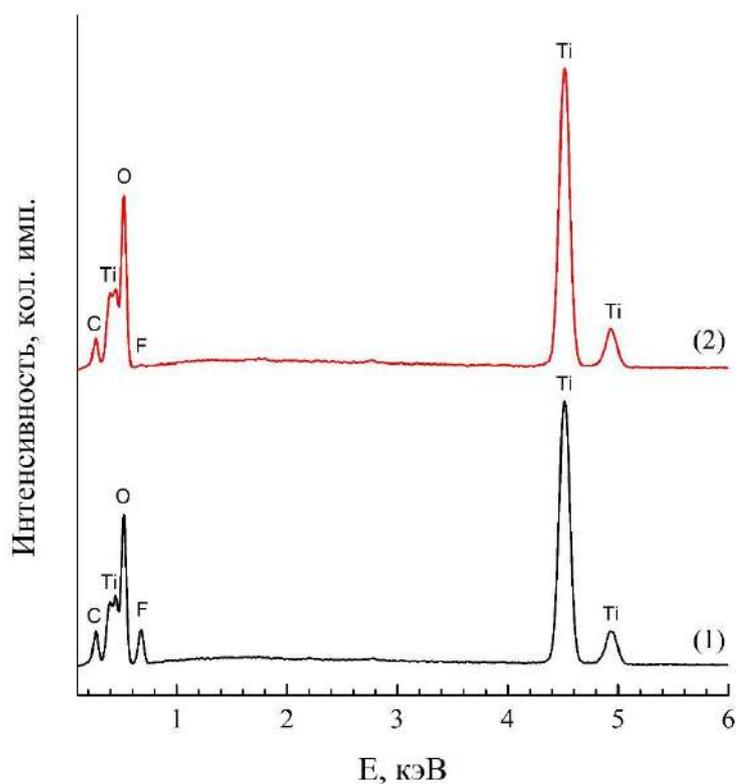


Рисунок 3.3 – ПЭМ - изображения НТ  $\text{TiO}_2$  до (а) и после (б) ТО с соответствующими картинками дифракции электронов

Согласно микрофотографиям ПЭМ (рисунок 3.3), поверхность полученных анодированием титана НТ является абсолютно гладкой и чистой, сами НТ имеют аморфное строение, что подтверждается данными дифракции электронов. В результате термической обработки в течение 1 часа при температуре 450°C на воздухе происходит кристаллизация аморфной матрицы НТ в фотокаталитически активную кристаллическую структуру анатаза. Кроме того, термическая обработка приводит к изменению внутренней поверхности НТ  $\text{TiO}_2$ , на которой наблюдается образование тупиковых мезопор (рисунок 3.3б).

### 3.1.2 Химический состав

Состав неорганических покрытий  $\text{TiO}_2$  был исследован с помощью ЭДС и РФЭС. На рисунке 3.4 приведены рентгенофлуоресцентные спектры, полученные с поверхности покрытий НТ  $\text{TiO}_2$  до и после термического воздействия.



Рисунке 3.4 – Рентгенофлуоресцентные спектры покрытия НТ  $\text{TiO}_2$  до (1) и после (2) термообработки

Из полученных данных видно, что химический состав покрытий представлен четырьмя элементами: С, О, Ti и F. Интенсивные сигналы при 285 и 685 эВ, соответствующие углероду и фтору, в образце до термической обработки свидетельствует об остаточном содержании раствора анодирования в аморфной матрице оксидного покрытия. В процессе термической кристаллизации происходит существенное уменьшение интенсивности сигналов углерода и фтора, что связано с удалением остатков раствора анодирования из пористой структуры покрытия.

Элементный состав покрытий, полученный с помощью ЭДС (таблица 3.1) свидетельствует о снижении содержания фтора после термообработки образца с  $12,65 \pm 0,37$  мас.% до  $1,03 \pm 0,23$  мас. %, а углерода с  $4,43 \pm 0,21$  до  $3,73 \pm 0,20$  мас.%, последнее соответствует его фоновому значению углерода на поверхности образца, установленному данным методом.

Таблица 3.1 – Элементный состав покрытий (по данным ЭДС) НТ TiO<sub>2</sub> до и после термической обработки при 450°C в течение 60 минут на воздухе

Образец	Содержание элементов, мас. %			
	Ti	O	F	C
НТ TiO <sub>2</sub> до ТО	$45,49 \pm 0,40$	$37,43 \pm 0,46$	$12,65 \pm 0,37$	$4,43 \pm 0,21$
НТ TiO <sub>2</sub> после ТО	$50,19 \pm 0,42$	$45,43 \pm 0,44$	$1,03 \pm 0,23$	$3,73 \pm 0,20$

С помощью РФЭС (таблица 3.2) было показано, что углерод в составе НТ TiO<sub>2</sub> после термической кристаллизации присутствует на их поверхности в виде адсорбированных органических соединений.

Таблица 3.2 - Элементный состав покрытий (по данным РФЭС) НТ TiO<sub>2</sub> до и после термической обработки при 450°C

Образец	Содержания элементов, ат. %				
	O		Ti		F
	Суммарное	Ti-O	Ti <sup>+4</sup>	Ti <sup>+3</sup>	
НТ TiO <sub>2</sub> до ТО	60,4	49,0	26,7	2,3	10,6
НТ TiO <sub>2</sub> после ТО	68,7	60,0	30,0	-	1,3

В аморфном образце НТ  $\text{TiO}_2$  соотношение  $\text{O}:\text{Ti}$  составляет 1,68. После термической обработки отношение  $\text{O}:\text{Ti}$  равно 2, что соответствует стехиометрии этих элементов в диоксиде титана. Стоит отметить, что в исходном аморфном образце наряду с  $\text{Ti}^{4+}$  содержится  $\text{Ti}^{3+}$ , относительная доля которого составляет 8%. После термической обработки образец НТ  $\text{TiO}_2$  содержит только  $\text{Ti}^{4+}$ . Наличие титана со степенями окисления меньше +4 характерно для покрытий, формируемых электрохимическим методом [133]. Для трехвалентного титана свойственна высокая восстановительная способность, что легко в основу разрабатываемого в настоящей работе метода модифицирования медью.

### 3.1.3 Фотокаталитические свойства

При определении фотокаталитических свойств материалов выбор модельных систем и условий имеет принципиальное значение, обеспечивающее корректную интерпретацию получаемых результатов. Значительный вклад в характер получаемых кинетических зависимостей может вносить адсорбция молекул органических соединений на поверхности НТ  $\text{TiO}_2$  и их фотолиз.

Испытания сформированных покрытий проводили в реакциях фотокаталитического окисления в водной среде азорубина и фенола, обладающих высокой устойчивостью к воздействию электромагнитного излучения с длиной волны 300 – 700 нм, что позволяет исключить влияния реакции прямого фотолиза на получаемые результаты. Следует отметить, что эти химические соединения активно используются для оценки эффективности других деструктивных систем очистки воды, что позволяет проводить сравнительный анализ получаемых данных.

На рисунке 3.5 представлены результаты исследования влияния вида процесса на характер кинетических зависимостей азорубина и фенола в относительных единицах. Условия эксперимента:  $C_{\text{азорубина}} = 20$  мг/л,  $C_{\text{фенола}} = 10$  мг/л,  $\text{pH} = 7$ ,  $S_{\text{кат}} = 2$  см<sup>2</sup>

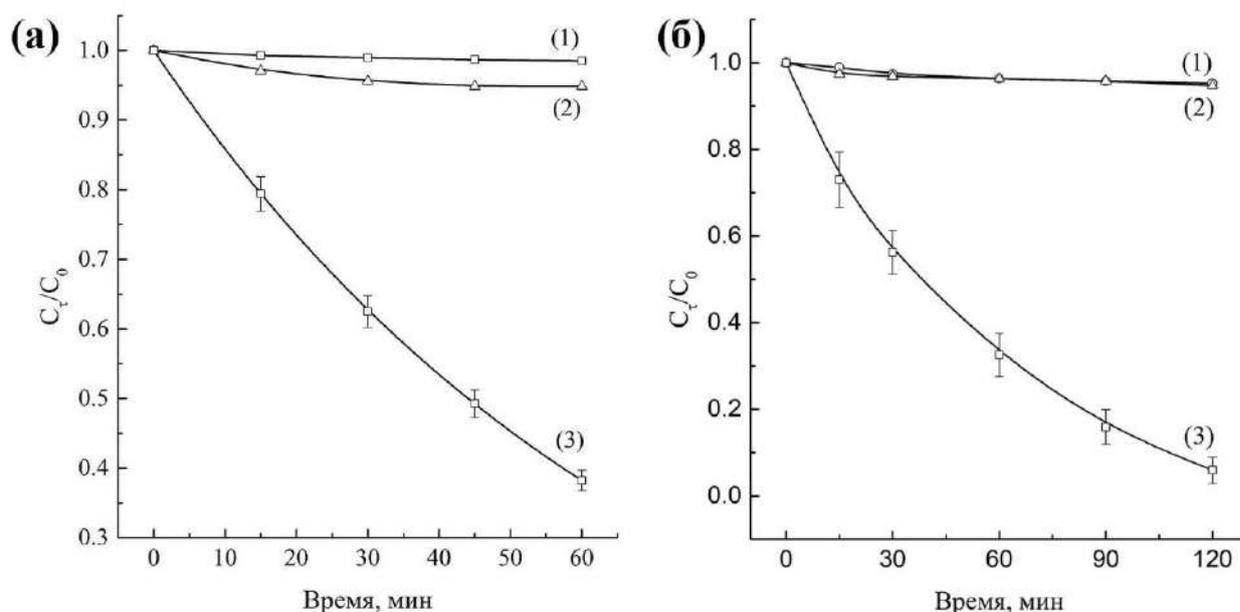


Рисунок 3.5 – Зависимость относительной концентрации азорубина (а) и фенола (б) от времени и вида процесса: (1) – фотолиз (без НТ TiO<sub>2</sub>); (2) – темновой процесс (адсорбция) на НТ TiO<sub>2</sub>; (3) – фотокатализ на НТ TiO<sub>2</sub>.

Судя по характеру кривой 1 (рисунок 3.5), облучение водных растворов азорубина и фенола светом не приводит к фотолизу их молекул. Высокая устойчивость выбранных органических соединений к воздействию света доказывает, что они подходят для исследования ФКА получаемых покрытий.

В отсутствии облучения вид кривых 2 свидетельствует о незначительных изменениях концентрации азорубина, а для фенола практически не отличается от кривой 1. Заметное изменение их относительной концентрации наблюдается в начальный период 15 - 30 мин за счет адсорбции на поверхности НТ TiO<sub>2</sub>.

В условиях облучения вид зависимостей может меняться за счет изменения заряда, состава функциональных групп и других характеристик поверхности покрытия, что подтверждается экспериментальными зависимостями 3 фотокаталитического разложения азорубина и фенола (рисунок 3.6). В целях устранения влияния адсорбции молекул этих соединений на фотокаталитическую деструкцию, фотоактивные покрытия перед опытом выдерживались в течение 30 минут в темноте в растворах азорубина и фенола для достижения адсорбционно-десорбционного равновесия.

На рисунке 3.6 приведен линейризованный вид кинетических кривых фотокаталитической деструкции азорубина и фенола в координатах  $-\ln(C_t/C_0) = f(\tau)$ .

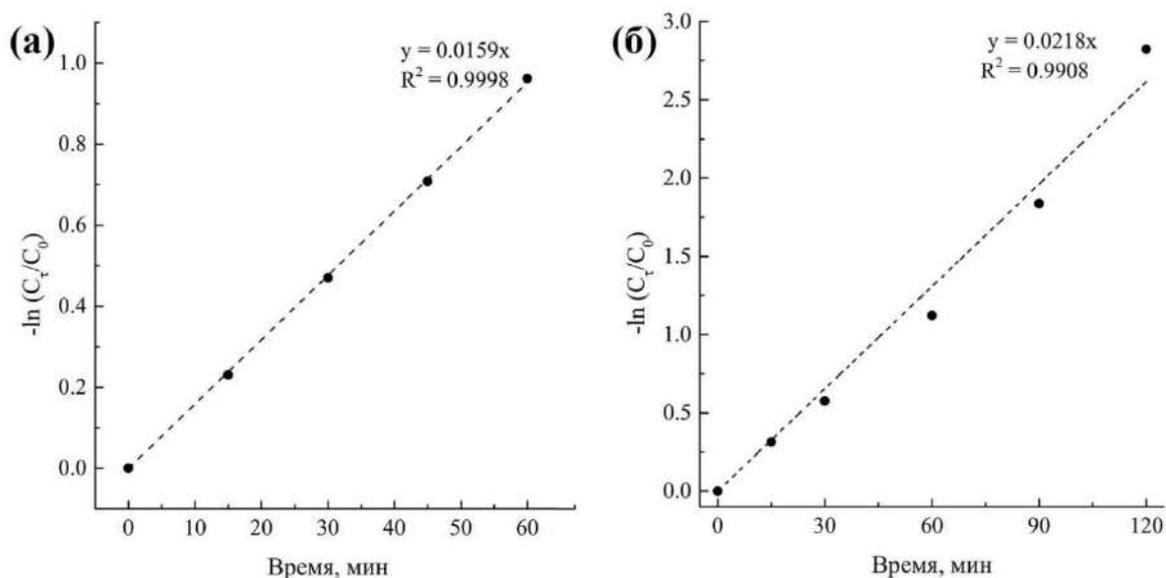


Рисунок 3.6 – Линейризация кинетических кривых фотокаталитической деструкции азорубина (а) и фенола (б) на поверхности покрытий НТ  $\text{TiO}_2$

Кинетические данные фотокаталитического окисления азорубина и фенола в координатах  $-\ln(C_t/C_0) = f(\tau)$  описываются линейной функцией с коэффициентом корреляции более 0,99, что свидетельствует о протекании реакции первого порядка. В связи с этим для сравнения ФКА покрытий использовались значения констант скоростей реакций, определенных как тангенс угла наклона полученных прямых.

Для определения ФКА покрытий из НТ  $\text{TiO}_2$  с геометрической площадью поверхности  $2 \text{ см}^2$  задавались диапазоном исходных концентраций азорубина и фенола 0 - 50 мг/л в водных модельных растворах. По экспериментальным данным (рисунок 3.7), обработанным с помощью метода начальных скоростей реакции, получены идентичные кривые фотокаталитической деструкции (pH=7). По мере увеличения концентрации органических соединений наблюдается линейный рост скорости реакции с последующим выходом на плато.

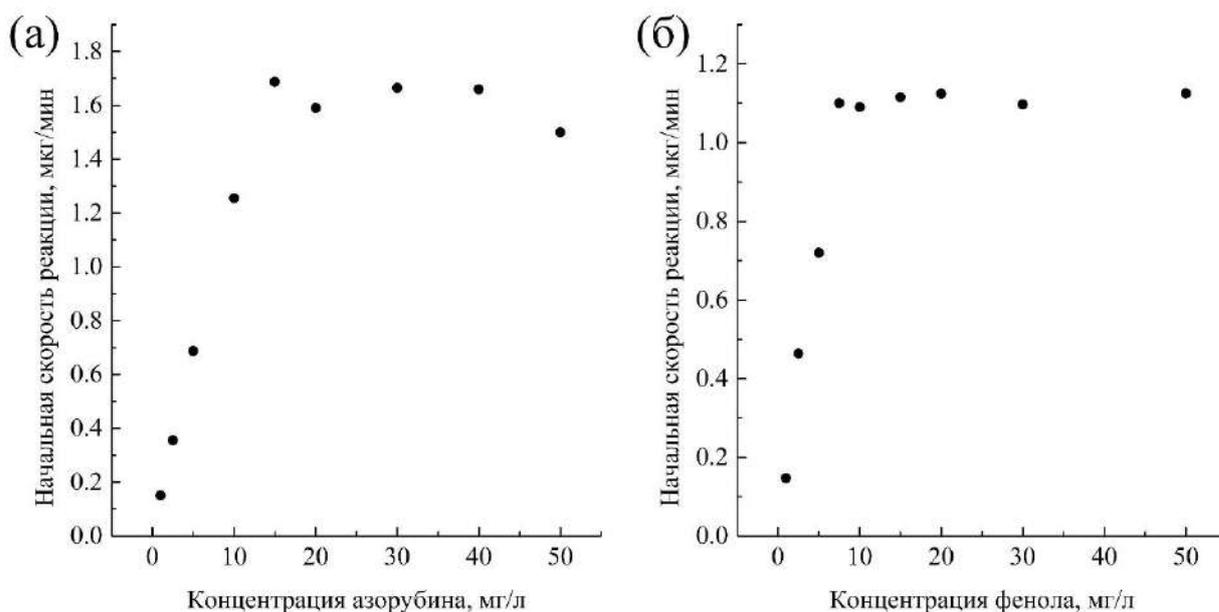


Рисунок 3.7 - Зависимость начальной скорости фотокаталитической деструкции азорубина (а) и фенола (б) на поверхности НТ  $\text{TiO}_2$  от их концентрации

При низких концентрациях азорубина и фенола вследствие диффузии на поверхности НТ  $\text{TiO}_2$  присутствует большое количество свободных активных центров; с увеличением содержания органических загрязнителей в воде влияние диффузии снижается, что способствует большей адсорбции этих молекул на поверхности НТ  $\text{TiO}_2$  и приводит к резкому увеличению скорости их фотокаталитической деструкции. Увеличение концентрации азорубина и фенола сопровождается насыщением поверхности НТ  $\text{TiO}_2$  как исходными соединениями, так и промежуточными продуктами их окисления, что характеризуется отсутствием свободных активных центров и достижением максимальной скорости процесса. Таким образом, были выбраны начальные концентрации загрязнителей (20 мг/л азорубина и 10 мг/л фенола), обеспечивающие эффективное протекание реакции фотокаталитической деструкции, о чем свидетельствует постоянство скорости реакции на участках 15 – 50 мг/л для азорубина и 7,5 – 50 мг/л для фенола, соответственно.

Влияние геометрической площади поверхности фотоактивных покрытий (0,5–3,5  $\text{cm}^2$ ) на скорость реакции фотокаталитической деструкции азорубина оценивали при начальной концентрации красителя – 20 мг/л (рисунок 3.8).

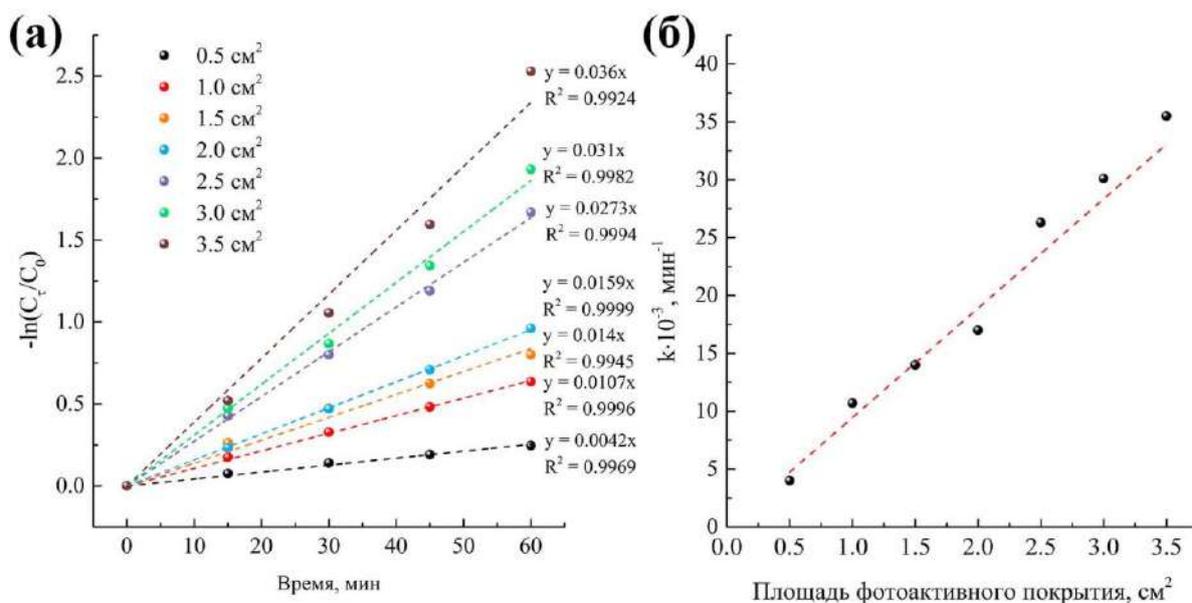


Рисунок 3.8 – Линеаризованные кинетические кривые фотокаталитической деструкции азорубина (а) и зависимость скорости реакции фотокаталитической деструкции азорубина от геометрической площади покрытий из НТ TiO<sub>2</sub> (б)

Установлено, что в рассмотренных условиях эксперимента с увеличением геометрической площади поверхности фотоактивного покрытия НТ TiO<sub>2</sub> в исследуемом диапазоне скорость фотокаталитической деструкции азорубина линейно возрастает, что связано с появлением дополнительных активных центров, интенсифицирующих скорость гетерогенного процесса.

Результаты исследования влияния температуры в интервале 20 - 80°C на скорость фотокаталитической деструкции красителя представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 - Влияние температуры на скорость фотокаталитической деструкции азорубина

Температура, °С	25	35	50	60	70	80
$k \cdot 10^{-3}, \text{МИН}^{-1}$	$15,9 \pm 0,3$	$16,2 \pm 0,3$	$15,7 \pm 0,2$	$15,8 \pm 0,3$	$16,3 \pm 0,2$	$16,1 \pm 0,3$

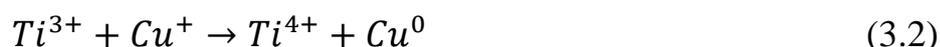
Факт отсутствия температурного воздействия на скорость процесса деструкции азорубина на поверхности НТ TiO<sub>2</sub> подтверждает принадлежность полученного покрытия к истинным фотокатализаторам.

На основании комплексных исследований ФКА покрытий НТ TiO<sub>2</sub> выбраны условия для оценки влияния различных факторов на фотокаталитические свойства образцов:

- начальная концентрация азорубина – 20 мг/л;
- начальная концентрация фенола – 10 мг/л;
- геометрическая площадь поверхности фотоактивного покрытия – 2 см<sup>2</sup>;
- температура - 25°C.

### 3.2 Модифицированные медью покрытия Cu-TiO<sub>2</sub>

Разработанный метод модифицирования НТ TiO<sub>2</sub> основан на включении медьсодержащих частиц в аморфную матрицу НТ TiO<sub>2</sub> в сольвотермальных условиях и их последующей термической кристаллизации при температуре 450°C. Мы полагаем, что включение меди в аморфную структуру НТ TiO<sub>2</sub> протекает в результате взаимодействия ионов Ti<sup>3+</sup> с ионами Cu<sup>2+</sup>, присутствующими в растворе:



Протекания реакций (3.1) и (3.2) обусловлено достаточно большой разницей стандартных потенциалов систем Cu<sup>0</sup>/Cu<sup>+</sup> (+0,167 В), Cu<sup>+/2+</sup> (+0,522 В) и Ti<sup>3+</sup>/Ti<sup>4+</sup> (-0,05 В) [134]. Кроме того, существует возможность модифицирования поверхности НТ TiO<sub>2</sub> медью за счет полиольного восстановления ионов меди II. В обоих случаях на поверхности аморфных НТ TiO<sub>2</sub> возможно формирование медьсодержащих включений в виде Cu<sup>0</sup> и/или Cu<sub>2</sub>O.

Выбор этиленгликоля в качестве растворителя для сольвотермального модифицирования НТ TiO<sub>2</sub> медью обусловлен рядом причин: использование водной среды исключалось в связи с изменением морфологии исходных покрытий

за счет перекристаллизации аморфной структуры  $\text{TiO}_2$  в гидротермальных условиях [135]. Во-вторых, использование этиленгликоля в качестве растворителя при электрохимическом получении исходных покрытий  $\text{TiO}_2$  исключает загрязнение НТ  $\text{TiO}_2$  другими органическими соединениями. Выбор ацетата меди II и его рабочей концентрации обусловлен фор опытами [130], а также теоретическим преимуществом использования солей с более активными неорганическими анионами ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ ) в сольвотермальных условиях, способствующих растворению модифицирующих добавок меди.

### 3.2.1 Влияние условия модифицирования на содержание меди

С помощью ИСП-МС установлено, что температура и продолжительность сольвотермального процесса допирования являются определяющими факторами количественного включения меди в упорядоченную структуру НТ  $\text{TiO}_2$ . На рисунке 3.9 представлены зависимости содержания меди в образцах НТ  $\text{TiO}_2$  от продолжительности сольвотермального процесса (0 - 180 минут) при различных температурах (80, 120, 160 и 180°C).

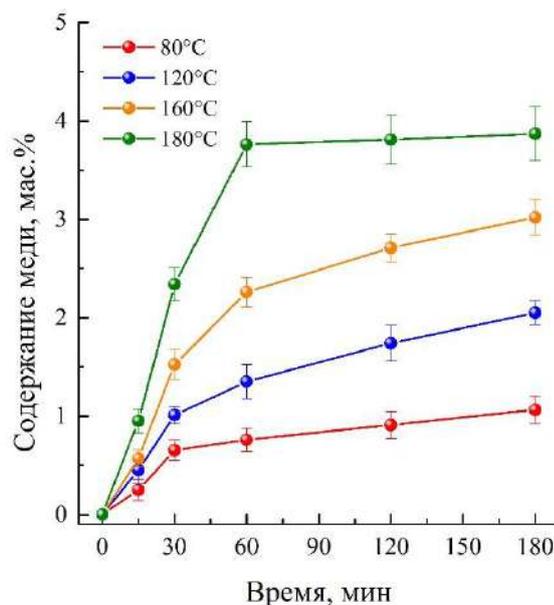


Рисунок 3.9 - Зависимость содержания меди в образцах НТ  $\text{Cu-TiO}_2$  от продолжительности сольвотермального процесса при различных температурах

С повышением температуры синтеза наблюдается увеличение скорости модифицирования НТ  $\text{TiO}_2$  медью, при этом для всего рассмотренного температурного диапазона наблюдается нелинейный характер кинетических зависимостей. Процесс модифицирования интенсивен в течение 60 мин от начала опыта и обусловлен высокой концентрацией ионов меди в растворе. С увеличением продолжительности сольвотермального процесса и, следовательно, с уменьшением концентрации меди в растворе отмечается снижение скорости модифицирования, и при температуре  $180^\circ\text{C}$  в интервале 60 - 180 мин процесс модифицирования медью протекает медленно. Стоит отметить, что параллельно процессу восстановления меди на поверхности НТ  $\text{TiO}_2$  в объеме раствора протекает побочная реакция - полиольное восстановление ионов меди [136], что также приводит к снижению концентрации ионов меди в растворе. Более того, скорость полиольного процесса растет с увеличением температуры. Таким образом, определены условия сольвотермального процесса модифицирования, позволяющие контролировать содержание меди в образцах НТ  $\text{Cu-TiO}_2$  в пределах от 0 до  $3,87 \pm 0,19\%$ .

С помощью метода ЭДС было исследовано влияние условий сольвотермального процесса на относительное изменение содержания других элементов, входящих в состав покрытий. На рисунке 3.10 представлено сравнение рентгенофлуоресцентных спектров модифицированных образцов после 1 часа термической обработки при различных температурах.

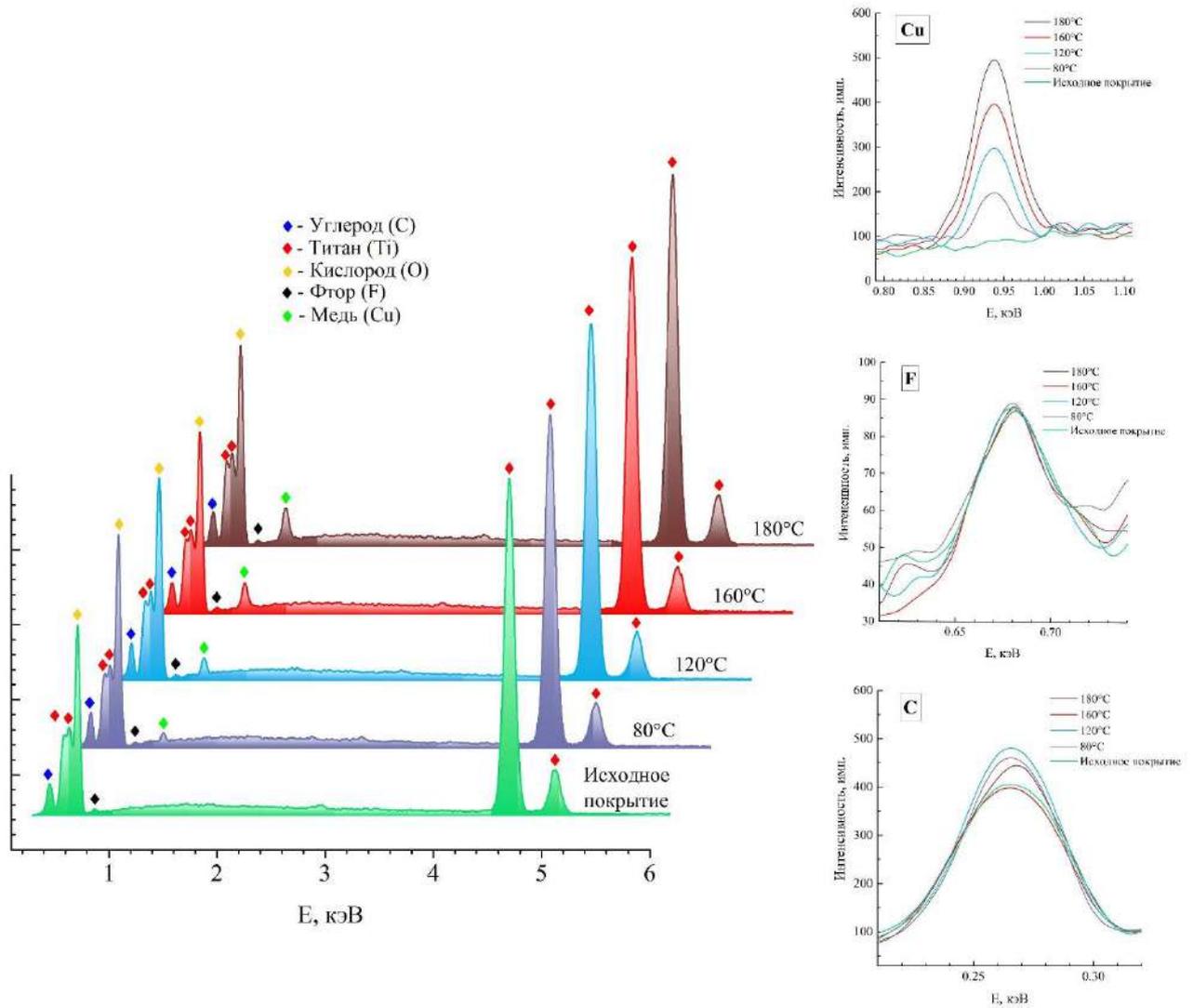


Рисунок 3.10 – Рентгенофлуоресцентные спектры поверхности покрытий НТ Cu-TiO<sub>2</sub>, модифицированных в течение 1 часа при различных температурах процесса

Качественный состав образцов представлен пятью элементами: C, O, F, Ti и Cu. С ростом температуры сольвотермального процесса наблюдается увеличение интенсивности рефлексов, соответствующих меди, что согласуется с данными ИСП-МС (рисунок 3.9). Интенсивность пиков, соответствующих другим элементам практически не изменяется. В таблице 3.4 представлен элементный состав покрытий, определенный с помощью ЭДС, откуда видно, что с увеличением температуры и продолжительности сольвотермального процесса содержание меди в образцах НТ TiO<sub>2</sub> увеличивается. Так как количественный анализ в методе ЭДС основан на внутренней нормализации, то увеличение концентрации меди

сопровождается снижением концентрации других элементов. Основываясь на отсутствии изменения интенсивности рефлексов углерода, кислорода, титана и фтора (рисунок 3.10) можно заключить, что обработка покрытий в сольвоотермальных условиях с последующей термической кристаллизацией не оказывает значительного влияния на содержание элементов, входящих в состав НТ  $\text{TiO}_2$  до модифицирования.

Таблица 3.4 – Элементный состав образцов НТ  $\text{Cu-TiO}_2$ , полученных при различных температурах и продолжительностях сольвоотермального процесса

Т, °С	τ, мин	Содержание элементов, мас. %				
		Cu	Ti	O	F	C
80	15	0,27 ± 0,12	51,35 ± 0,74	44,13 ± 0,75	0,93 ± 0,28	3,32 ± 0,28
	30	0,79 ± 0,23	49,50 ± 0,68	44,67 ± 0,81	1,36 ± 0,21	3,68 ± 0,25
	60	0,82 ± 0,25	51,74 ± 0,77	43,41 ± 0,78	1,00 ± 0,22	3,03 ± 0,33
	120	0,97 ± 0,35	50,44 ± 0,75	44,48 ± 0,77	0,88 ± 0,35	3,23 ± 0,31
	180	0,98 ± 0,33	51,48 ± 0,69	43,63 ± 0,72	0,97 ± 0,18	2,95 ± 0,32
120	15	0,40 ± 0,15	51,87 ± 0,73	44,50 ± 0,69	1,04 ± 0,23	2,18 ± 0,29
	30	0,99 ± 0,35	51,2 ± 0,72	43,35 ± 0,75	1,01 ± 0,33	3,45 ± 0,32
	60	1,30 ± 0,28	50,64 ± 0,64	44,21 ± 0,73	1,16 ± 0,24	2,70 ± 0,25
	120	1,84 ± 0,37	50,18 ± 0,72	43,3 ± 0,75	0,93 ± 0,34	3,75 ± 0,32
	180	2,37 ± 0,35	50,44 ± 0,76	43,63 ± 0,78	1,09 ± 0,21	2,46 ± 0,31
160	15	0,54 ± 0,12	52,65 ± 0,71	43,40 ± 0,67	1,24 ± 0,16	2,17 ± 0,24
	30	1,57 ± 0,35	49,97 ± 0,70	44,16 ± 0,72	1,12 ± 0,25	3,18 ± 0,30
	60	2,98 ± 0,34	50,35 ± 0,69	43,22 ± 0,73	1,13 ± 0,24	2,33 ± 0,34
	120	2,61 ± 0,38	50,46 ± 0,61	42,64 ± 0,64	1,14 ± 0,33	3,15 ± 0,28
	180	2,93 ± 0,44	49,92 ± 0,64	43,01 ± 0,82	1,21 ± 0,30	2,93 ± 0,29
180	15	1,32 ± 0,21	49,65 ± 0,58	45,56 ± 0,77	1,02 ± 0,18	2,45 ± 0,23
	30	2,44 ± 0,28	50,15 ± 0,67	43,25 ± 0,69	0,95 ± 0,21	3,21 ± 0,34
	60	3,85 ± 0,36	48,14 ± 0,71	43,87 ± 0,72	1,05 ± 0,14	3,09 ± 0,28
	120	3,95 ± 0,31	47,98 ± 0,63	44,21 ± 0,80	0,87 ± 0,32	2,97 ± 0,31
	180	4,57 ± 0,41	48,92 ± 0,78	42,37 ± 0,75	1,09 ± 0,25	3,45 ± 0,33

### 3.2.2 Влияние содержания меди на фотокаталитические свойства

На рисунке 3.11 представлены результаты фотокаталитической деструкции азорубина на образцах НТ Cu-TiO<sub>2</sub> с различным содержанием меди, полученных при изменении условий синтеза (рисунок 3.9).

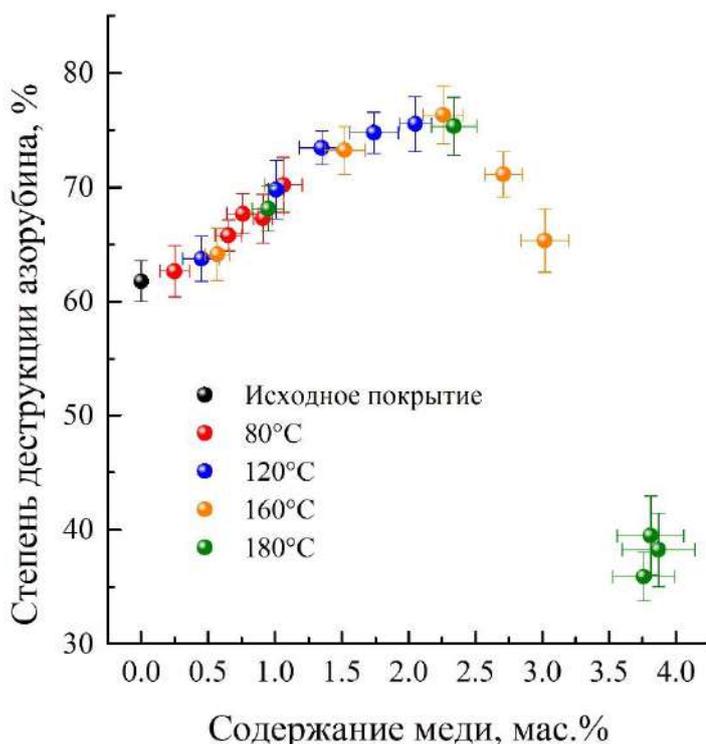


Рисунок 3.11 - Зависимость степени деструкции азорубина от содержания меди в образцах НТ Cu-TiO<sub>2</sub> при продолжительности процесса 60 минут

Зависимость степени деструкции азорубина от содержания меди в образцах НТ Cu-TiO<sub>2</sub> описывается экстремальной функцией с максимумом деструкции азорубина  $76 \pm 3\%$  при содержании меди от 2 до 2,5 мас.%, что на 14% выше, чем на исходном покрытии ( $62 \pm 3\%$ ). Из данных, представленных на рисунке 3.11 видно, что ФКА образцов НТ Cu-TiO<sub>2</sub> не зависит от температуры синтеза и определяется только содержанием меди. С целью выявления причины такой экстремальной зависимости были выбраны 4 образца с массовым содержанием меди:  $0,8 \pm 0,1$ ,  $1,4 \pm 0,2$ ,  $2,3 \pm 0,2$  и  $3,8 \pm 0,2\%$ . На рисунке 3.12 представлены цифровые фотографии образцов до и после термической обработки. Очевидно, что

после модифицирования НТ  $\text{TiO}_2$  медью покрытия приобретают красноватый оттенок, интенсивность которого возрастает с увеличением содержания модифицирующей добавки, что свидетельствует о формировании в аморфной матрице НТ  $\text{TiO}_2$  частиц  $\text{Cu}$  и/или  $\text{Cu}_2\text{O}$  характерного цвета.

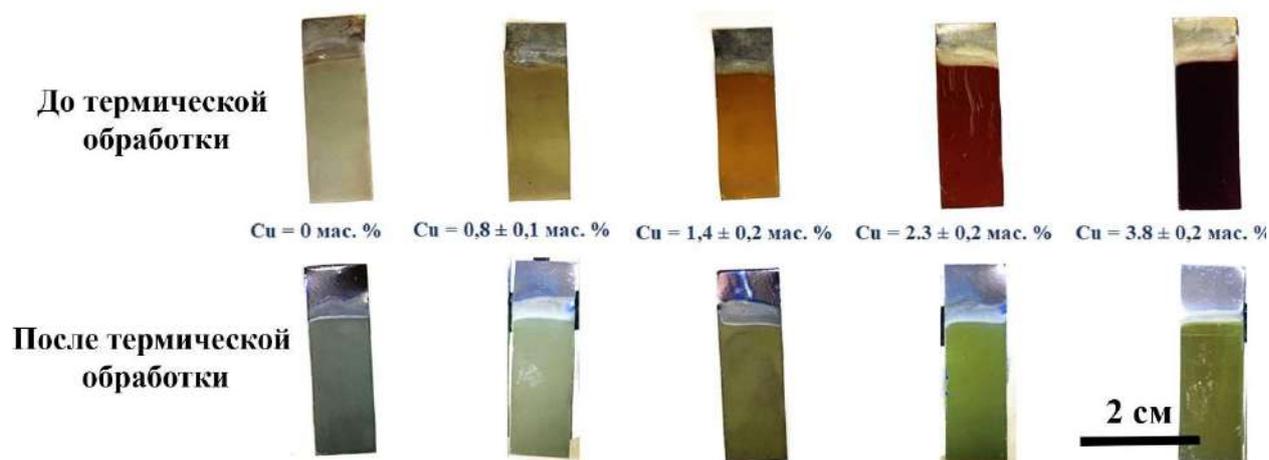


Рисунок 3.12 – Цифровые фотографии образцов НТ  $\text{Cu-TiO}_2$  с различным содержанием меди (размер титановых пластинок  $1 \times 3$  см)

После термической обработки покрытия приобретают зеленый цвет, что может указывать на изменение морфологии, электронного строения и других свойств, влияющих на фотоактивность материала.

### 3.2.3 Морфология

С помощью методов СЭМ и ПЭМ была исследована морфология полученных покрытий. На рисунке 3.13 представлены микрофотографии СЭМ поверхности и скола образцов НТ  $\text{Cu-TiO}_2$ , отличающихся содержанием меди.

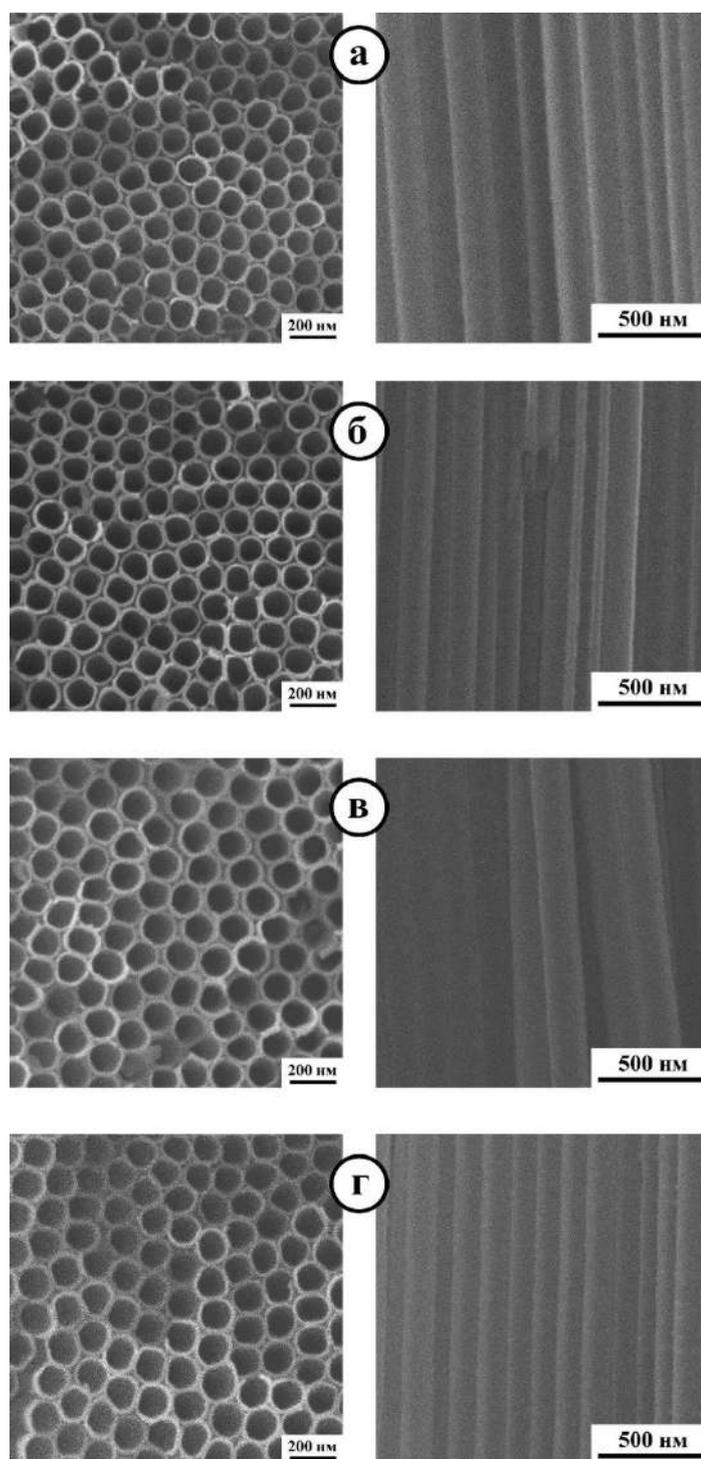


Рисунок 3.13 – СЭМ – изображения поверхности и скола образцов НТ НТ Cu-TiO<sub>2</sub> с различным содержанием, мас. %: (а) - 0,8; (б) - 1,4; (в) - 2,3; (г) - 3,8

Установлено, что разработанный метод модифицирования НТ TiO<sub>2</sub> медью не приводит к изменению исходной высокоупорядоченной структуры. Полученные покрытия независимо от содержания меди состоят из плотноупакованных массивов

НТ, соответствующих размерам исходных НТ ( $l = 17,2 \pm 1,1$  мкм,  $d_{\text{внутр}} = 115 \pm 10$  нм, толщина стенок –  $10 \pm 2$  нм).

Показано, что в отличие от существующих химических и электрохимических методов модифицирования НТ  $\text{TiO}_2$  медьсодержащими компонентами [137 - 139], разработанный сольвотермальный метод обеспечивает стабильность исходной пространственно упорядоченной наноструктуры покрытий и сохранение геометрических характеристик НТ. С точки зрения применения в фотокатализе, наиболее важным является сохранение открытой пористой структуры, что, в совокупности с высокой степенью самоорганизации обеспечивает эффективный диффузионный массоперенос между внутренней рабочей поверхностью НТ  $\text{TiO}_2$  и объемом реакционной среды.

Принципиальные отличия тонкой структуры получаемых покрытий в зависимости от содержания меди были установлены с помощью ПЭМ (рисунок 3.14).

С помощью ПЭМ (рисунок 3.14) установлены принципиальные отличия пленочной структуры получаемых покрытий в зависимости от содержания меди. В результате сольвотермального модифицирования на поверхности НТ  $\text{TiO}_2$  происходит формирование медьсодержащих НЧ размером 1 – 5 нм. Основное различие в морфологии образцов НТ  $\text{Cu-TiO}_2$  заключается в увеличении количества медьсодержащих частиц на поверхности НТ по мере увеличения концентрации меди в образцах. Важно отметить, что в образцах с содержанием меди менее 2,3 мас, % визуализируется сравнительно малое количество частиц, в отличие от образцов с содержанием меди 3,8%. На наш взгляд, экстремальный характер ФКА покрытий (рисунок 3.11) зависит от дисперсности этих частиц.

Аналогичный характер зависимости активности фотокатализаторов от количества наносимой фазы отмечался для гетерогенных фотокаталитических систем на основе  $\text{TiO}_2$  [140 - 143].

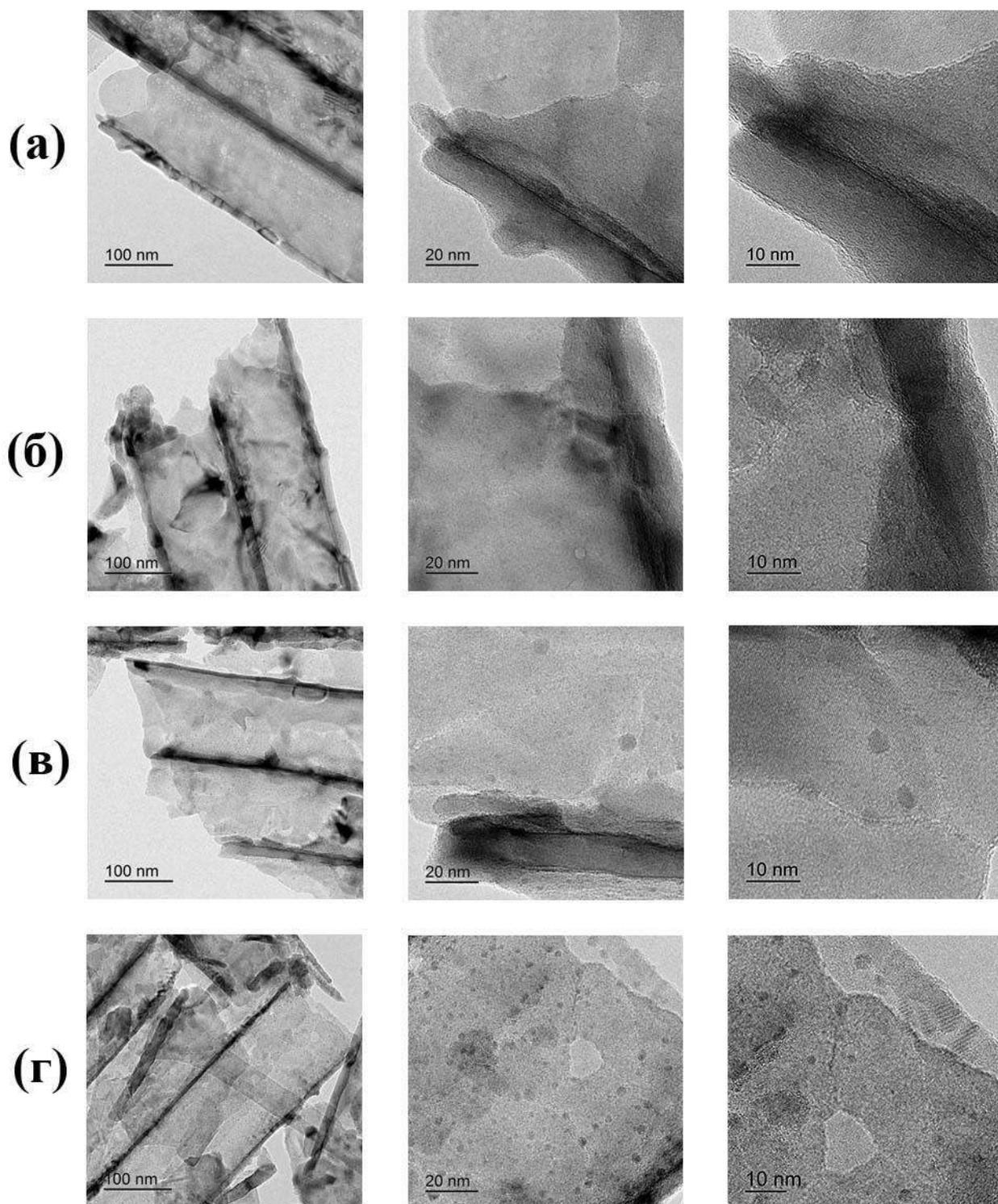


Рисунок 3.14 – ПЭМ – изображения образцов НТ Cu-TiO<sub>2</sub> с различным содержанием меди, мас. %: (а) – 0,8; (б) – 1,4; (в) – 2,3; (г) – 3,8

Как правило, в подобных системах рост ФКА до определенного значения модифицирующей добавки связывают с улучшением разделения фотосгенерированной пары электрон-дырка за счет образования р-п гетероперехода и расширения диапазона спектральной чувствительности

композитных систем. Дальнейшее уменьшение объясняется увеличением скорости протекания побочных процессов фотолиза воды, рекомбинацией зарядов и экранирующим эффектом наносимых соединений. Имеются сведения, что излучение с длиной волны 300 - 380 нм проникает в слой  $\text{TiO}_2$  на глубину 20 - 25 мкм [144]. Вероятно, что появление каких-либо частиц на поверхности НТ  $\text{TiO}_2$  будет приводить к снижению степени проникновения излучения вглубь пористого покрытия, поскольку происходит уменьшение облучаемой поверхности и, соответственно, активной поверхности покрытий НТ  $\text{Cu-TiO}_2$ , чреватой снижением их ФКА.

С учетом полученных данных (рисунок 3,14г), можно предположить, что резкое снижение ФКА покрытий НТ  $\text{Cu-TiO}_2$  при содержании меди более 2,3 мас.% может быть обусловлено экранирующим эффектом медьсодержащих частиц на поверхности НТ.

В тоже время согласно данным ПЭМ на поверхности НТ  $\text{Cu-TiO}_2$  с содержанием меди до 2,3 мас.% не наблюдается образование достаточного количества, которое могло бы привести к улучшению ФКА покрытий за счет создания гетероструктурного перехода. Вероятно, что улучшение фотокаталитической эффективности покрытий достигается за счет влияния других факторов.

### 3.2.4 Кристаллическая структура

Исследования влияния модифицирующего действия медьсодержащих компонентов, вводимых в структуру НТ  $\text{TiO}_2$  с помощью сольвотермального метода, на кристаллическое строение образцов НТ  $\text{Cu-TiO}_2$  было выполнено с помощью методов дифракции электронов и рентгеновского излучения, а также с помощью спектроскопии КР. На рисунке 3.15 представлены электронограммы образцов НТ  $\text{Cu-TiO}_2$  с различным содержанием меди.

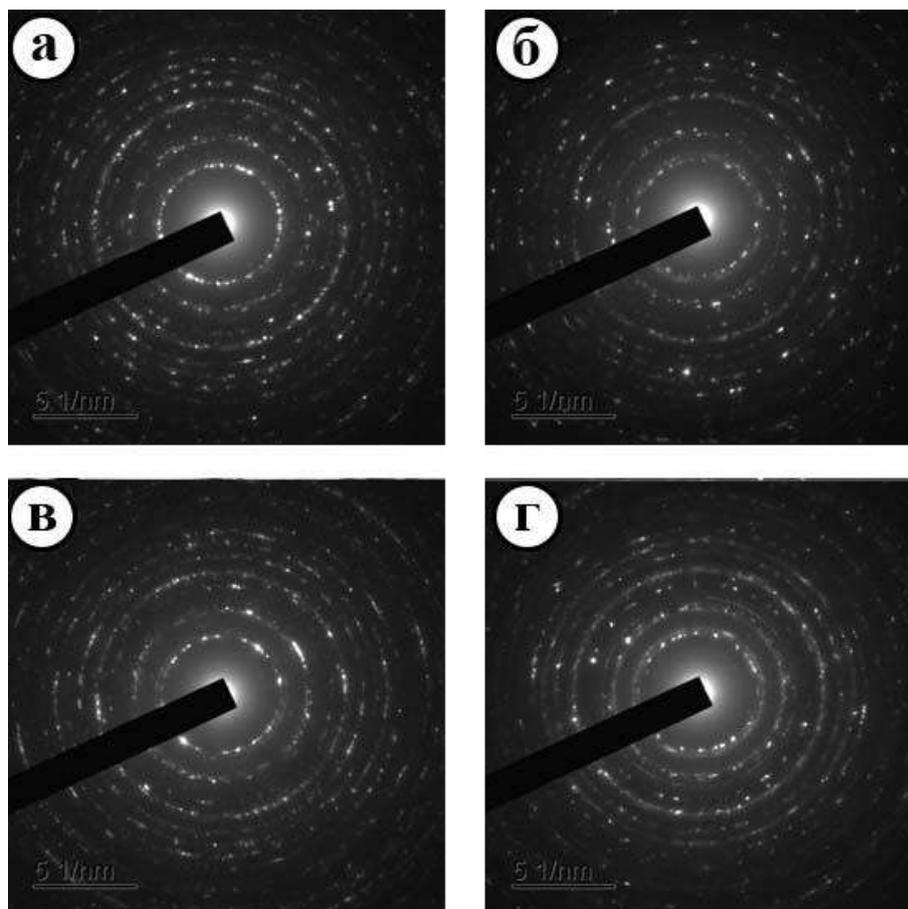


Рисунок 3.15 – Электронограммы образцов НТ Cu-TiO<sub>2</sub> с различным содержанием меди, мас. %: (а) – 0,8; (б) – 1,4; (в) – 2,3; (г) – 3,8

Полученные картины дифракции электронов имеют вид явно выраженной кольцевой структуры, что свидетельствует о поликристаллическом строении образцов НТ Cu-TiO<sub>2</sub>. При этом наличие на электронограммах рефлексов, отличающихся интенсивностью свечения в пределах одного дифракционного кольца, доказывает, что образцы состоят из кристаллитов различного размера. По основным дифракционным кольцам электронограммы являются полностью идентичными и соответствуют картине дифракции не модифицированного образца НТ TiO<sub>2</sub>. Таким образом основной кристаллической фазой образцов НТ Cu-TiO<sub>2</sub> является анатаз. Однако по мере увеличения содержания меди на картинах дифракции электронов образцов НТ Cu-TiO<sub>2</sub> более очевидны проявления диффузных колец и точечных рефлексов, не соответствующие межплоскостным расстояниям анатаза.

Качественный фазовый состав образцов НТ Cu-TiO<sub>2</sub> был исследован с помощью профилей интенсивности упругого рассеяния электронов, построенных по методу азимутального усреднения яркости пикселей на соответствующих электронограммах [145] в программе Powder Diffraction Analyzer. Результаты анализа картин дифракции образцов НТ TiO<sub>2</sub> и НТ Cu-TiO<sub>2</sub> представлены на рисунке 3.16.

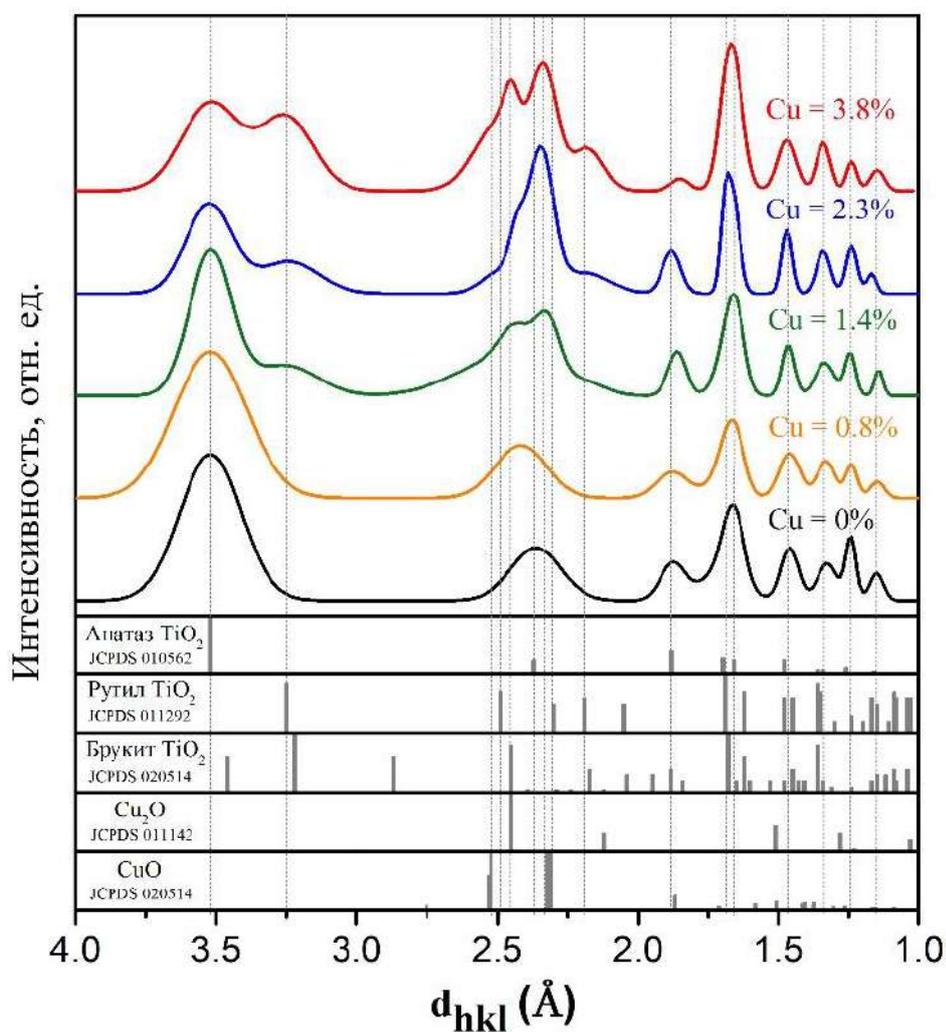


Рисунок 3.16 - Профили интенсивности упругого рассеяния электронов для соответствующих электронограмм образцов НТ TiO<sub>2</sub> и НТ Cu-TiO<sub>2</sub> с различным содержанием меди

В результате анализа полученных данных были обнаружены рефлексy, соответствующие фазам  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ . На наш взгляд, НЧ, обнаруженные с помощью ПЭМ на поверхности НТ  $\text{TiO}_2$  являются оксидами  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ . Поскольку известно, что значительное нанесение этих оксидов на поверхность  $\text{TiO}_2$  приводит к ухудшению его фотокаталитических свойств, это может служить объяснением резкого снижения ФКА исследуемых образцов, содержащих более 2,5% меди.

При анализе профильных кривых упругого рассеяния электронов (рисунок 3.17) установлено, что введение меди приводит к образованию второй фазы  $\text{TiO}_2$  – рутила. При этом с увеличением содержания меди интенсивность рассеяния электронов на кристаллографической плоскости рутила с индексом (110) растет, что свидетельствует об увеличении количества данной фазы в получаемом материале. Согласно литературным данным [10-11], начало фазового перехода анатаз-рутил находится в температурном диапазоне 600 – 700°C, уменьшение температуры фазового перехода анатаз-рутил, по нашему мнению, связано с присутствием меди в полученных образцах  $\text{TiO}_2$ . Известно, что наличие разных кристаллических модификаций  $\text{TiO}_2$  в одном материале способствует повышению ФКА, обусловленное более эффективным разделением носителей заряда. Так, промышленный фотокатализатор на основе диоксида титана P25 («Evonik Industrials», Германия), состоящий из 20% рутила и 80% анатаза, во многих процессах проявляет более высокую фотокаталитическую активность, чем чистые анатаз и рутил [17 - 18]. Таким образом улучшение ФКА НТ  $\text{TiO}_2$  при введении меди в интервале от 0 до 2,5 мас. % может быть вызвано улучшением разделения фотосгенерированной пары электрон – дырка за счет образования гетерероструктурного перехода анатаз – рутил [13]. Кроме того появление фазы рутила влияет на изменение свойств поверхности  $\text{TiO}_2$ , приводящее к изменению механизмов взаимодействия электронов и дырок, что также может способствовать улучшению ФКА материала.

Из литературных данных известно, что оксиды меди I и II растворяются преимущественно в рутильной модификации  $\text{TiO}_2$ , при этом в пересчете на металл максимальное количество растворяемой меди не превышает 3 мас.% [146].

Поэтому в большинстве работ для получения модифицированного медью  $\text{TiO}_2$  используется рутил или материал, содержащий его примесь [147 - 148]. В связи с этим обнаруженная с помощью электронографического анализа фаза рутила, концентрация которой возрастает с увеличением меди, косвенно может свидетельствовать о встраивании ионов меди в кристаллическую решетку НТ  $\text{TiO}_2$ . Допирование  $\text{TiO}_2$  медью должно вызывать появление дислокаций, что проявляется в изменении параметров кристаллической решетки  $\text{TiO}_2$ . Однако, из-за значительного влияния инструментального уширения на внешний вид профильных кривых упругого рассеяния электронов проводить по ним расчеты параметров кристаллической решетки  $\text{TiO}_2$  проблематично.

Следующим этапом исследования являлось применение РСА для выявления изменений кристаллической структуры НТ  $\text{Cu-TiO}_2$ . На рисунке 3.17 представлены рентгеновские дифрактограммы покрытий НТ  $\text{Cu-TiO}_2$  с различным содержанием меди.

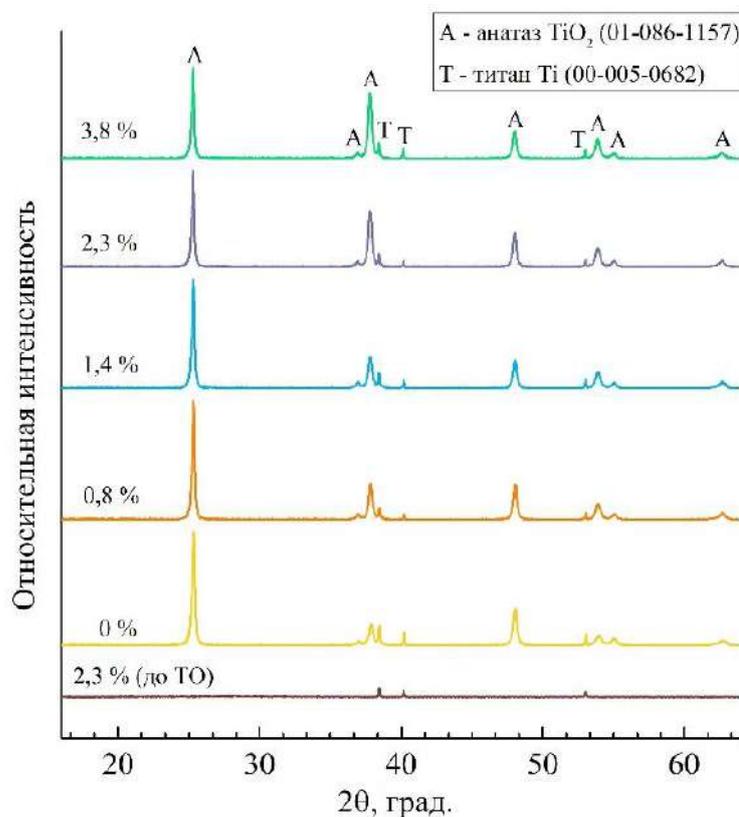


Рисунок 3.17 – Рентгеновские дифрактограммы покрытий НТ  $\text{Cu-TiO}_2$  с различным содержанием меди

Критический анализ данных дифракции рентгеновского излучения показал, что образцы покрытий из НТ Cu-TiO<sub>2</sub> представлены только одной фазой анатаза. На дифрактограммах также присутствует фаза металлического титана, которая относится к подложке, на основе которой формировалось покрытие из НТ TiO<sub>2</sub>. Отсутствие фаз рутила и оксидов меди, обнаруженных с помощью дифракции электронов, может быть связано с их малым количеством, которого недостаточно для определения методом дифракции рентгеновского излучения.

На рисунке 3.17 приведена дифрактограмма образца НТ Cu-TiO<sub>2</sub> с конечным содержанием меди 2,3 мас. % до термической обработки (ТО), из которой видно, что после сольвотермального модифицирования медью образцы покрытий остаются рентгеноаморфными. Кристаллизация покрытий происходит только после термической обработки.

При анализе рентгеновских дифрактограмм отмечено смещении положений и изменение интенсивностей дифракционных пиков (рисунок 3.18).

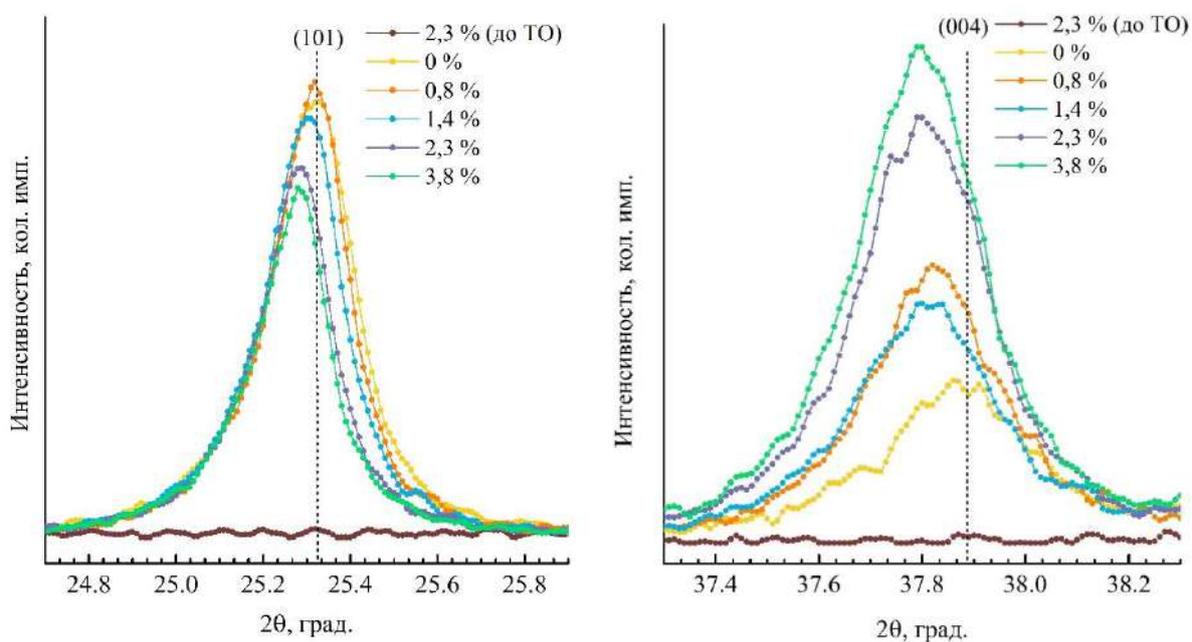


Рисунок 3.18 – Рентгеновские дифрактограммы покрытий НТ Cu-TiO<sub>2</sub> с различным содержанием меди

Из представленных (рисунок 3.18) видно, что существует прямая зависимость между величиной смещения положения максимумов дифракционных

пиков и содержанием меди. С увеличением концентрации меди наблюдается смещение пика положения рефлексов, соответствующих отражениям рентгеновского излучения от кристаллографических плоскостей с индексами (101) и (004) в сторону меньших углов дифракции, что свидетельствует об увеличении параметров тетрагональной ячейки анатаза. По полученным дифрактограммам был выполнен расчет параметров элементарной ячейки, результаты которого представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Результаты РСА исходных и модифицированных медью НТ TiO<sub>2</sub>

Содержание меди, мас. %	Параметр ячейки, Å		Объем элементарной ячейки, Å <sup>3</sup>	Полуширина пика, град.		
	<i>a</i>	<i>c</i>		(101)	(004)	(200)
0	3,7800	9,4948	135,67	0,25	0,33	0,33
0,8 ± 0,1	3,7834	9,5072	136,09	0,23	0,30	0,29
1,4 ± 0,2	3,7848	9,5112	136,25	0,24	0,34	0,30
2,3 ± 0,2	3,7874	9,5124	136,45	0,22	0,32	0,29
3,8 ± 0,2	3,7886	9,5112	136,52	0,22	0,30	0,32

Видно, что ростом содержания меди наблюдается увеличение объема элементарной ячейки TiO<sub>2</sub>. Это объясняется встраиванием ионов меди с большим ионным радиусом Cu<sup>2+</sup> (0,73 Å) и Cu<sup>+</sup> (0,77 Å) в сравнении с ионным радиусом Ti<sup>4+</sup> (0,61 Å) в кристаллическую структуру анатаза и, предсказуемым увеличением объема тетрагональной ячейки [149].

Гетеровалентное замещение Ti<sup>4+</sup> на ионы меди с меньшей величиной заряда, приводит к формированию кислородных вакансий для сохранения нейтрального заряда в решетке, что способствует улучшению фотокаталитических свойств TiO<sub>2</sub> и согласуется с литературными данными [49, 54]. Таким образом установлен еще один фактор, влияющий на фотокаталитические свойства НТ TiO<sub>2</sub> при модифицировании медью. Стоит отметить, что повышение количества кислородных вакансий положительно влияет на ФКА TiO<sub>2</sub> при относительно

низком их содержании, при высоком содержании они становятся центрами рекомбинации зарядов [50].

С помощью комплексного анализа кристаллической структуры образцов НТ Cu-TiO<sub>2</sub> показано, что модифицирование медью оказывает положительное влияние на кристаллическую структуру TiO<sub>2</sub>, эффект от которого возрастает с увеличением концентрации меди. В то же время увеличения содержания меди не приводит к изменению полуширины дифракционных пиков анатаза, поэтому не наблюдается изменение размеров области когерентного рассеяния (ОКР) и, соответственно, среднего размера кристаллитов.

Формирование кислородных вакансий приводит к нарушению стехиометрического состава TiO<sub>2</sub>. Отсутствие атомов кислорода в окружении Ti<sup>4+</sup> было подтверждено с помощью спектроскопии КР (рисунок 3.19).

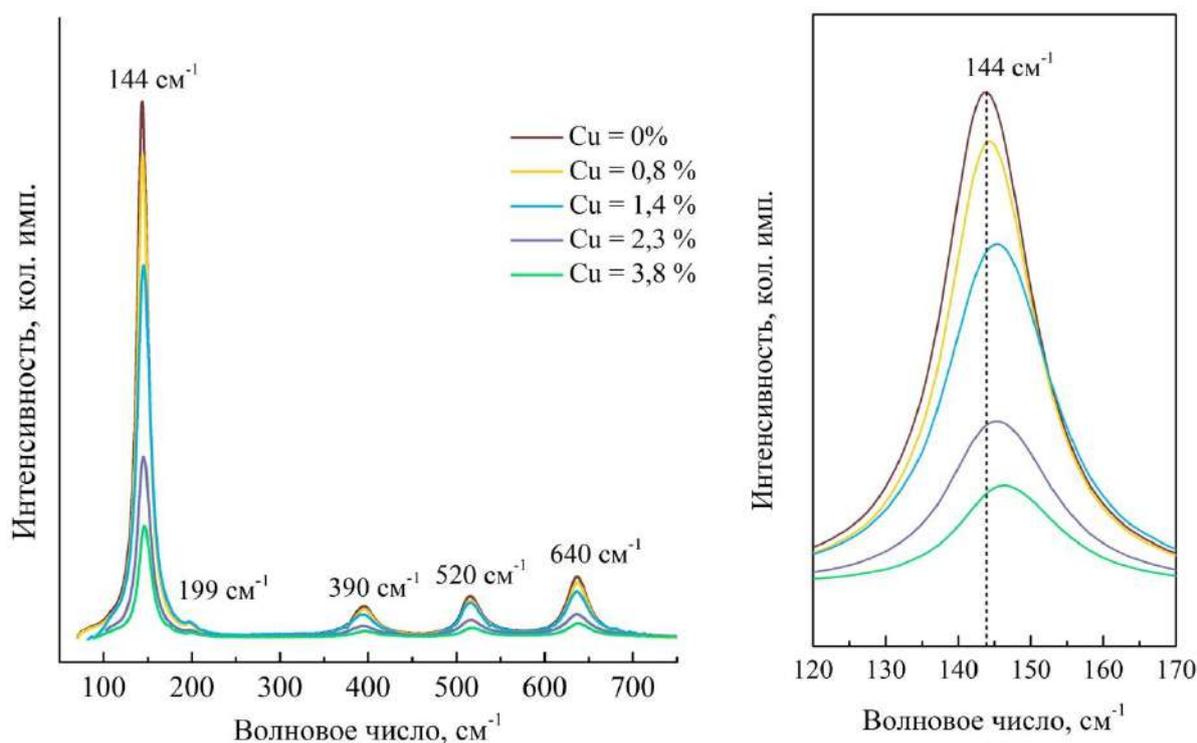


Рисунок 3.19 – КР-спектры исходного и модифицированных медью НТ TiO<sub>2</sub>

КР-спектры всех исследованных образцов представлены хорошо выраженными 6 модами, характерными для кристаллической решетки анатаза [150]. Стоит отметить, что в КР-спектрах образцов НТ Cu-TiO<sub>2</sub> отсутствуют пики,

относящимся к другим соединениям. По мере увеличения содержания меди в образцах НТ  $\text{TiO}_2$  наблюдается изменение положения и уменьшение интенсивности всех линий рамановского рассеяния. Причин таких заметных изменений в КР-спектрах может быть несколько. Учитывая, что с помощью РСА не было выявлено изменение размера кристаллитов, то вариант, связанный с влиянием фононного захвата границами кристаллов является маловероятным. Более реалистичным, по нашему мнению, является отклонение содержания кислорода от стехиометрии, вызванное формированием кислородных вакансий за счет включения ионов меди на позиции атомов титана в кристаллической структуре  $\text{TiO}_2$ , что согласуется с данными РСА.

### 3.2.5 Оптические свойства

В дополнение к выше представленным характеристикам получаемых покрытий совокупность факторов – размера частиц и их морфологии, способности генерировать пары электрон – дырка определяют электронные и оптические свойства материалов, – критически важные для применения в качестве фотокатализаторов. В настоящей работе влияние концентрации меди в образцах НТ  $\text{Cu-TiO}_2$  на их оптические свойства было исследовано с помощью СДО. На рисунке 3.20 представлены спектры поглощения покрытий исходных и модифицированных различным количеством меди покрытий  $\text{TiO}_2$ .

Присутствие меди в исследуемых образцах покрытий НТ  $\text{Cu-TiO}_2$  приводит к появлению поглощения в видимой области электромагнитного спектра и значительному увеличению полосы поглощения в УФ-диапазоне (около 345 нм), которая отвечает собственному поглощению  $\text{TiO}_2$ . Установлено, что с увеличением содержания меди в образцах интенсивность поглощения света существенно возрастает в диапазоне длин волн от 350 до 500 нм, По мере увеличения содержания меди также происходит изменение наклона фронта поглощения света, что, вероятно, обусловлено появлением дополнительных межзонных переносов заряда в запрещенной зоне  $\text{TiO}_2$  [27].

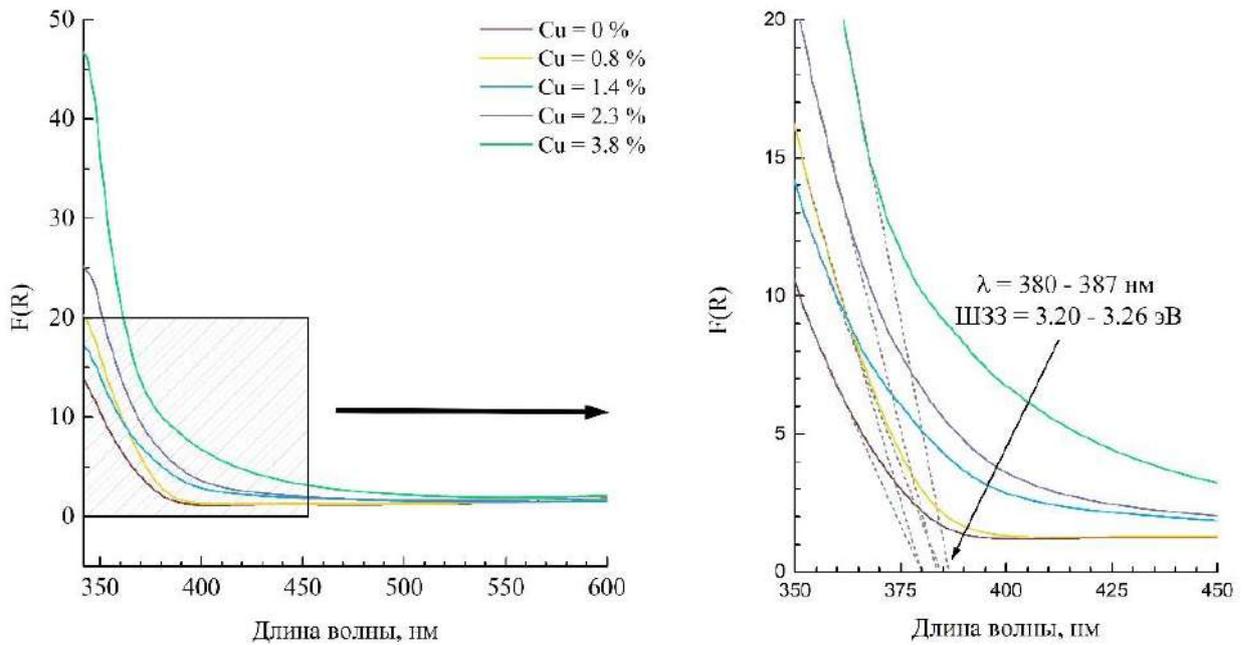


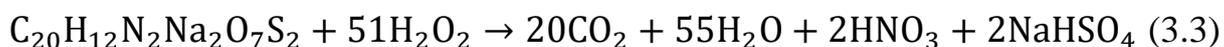
Рисунок 3.20 - Спектры поглощения образцов исходных и модифицированных медью НТ  $\text{TiO}_2$

С помощью полученных спектров поглощения была выполнена оценка оптической ШЗЗ (рисунок 3.20), результаты которой показали, что для всех исследуемых образцов ШЗЗ составляет от 3,20 до 3,26 эВ, что совпадает с известными литературными данными для кристаллического диоксида титана со структурой анатаза [9 – 10, 16]. Абсолютная погрешность используемого в работе оптического метода определения ШЗЗ составила  $\pm 0,05$  эВ. Таким образом, установлено, что модифицирование НТ  $\text{TiO}_2$  медью не приводит к изменению ШЗЗ  $\text{TiO}_2$ , а появление полос поглощения в видимой части спектра, вероятно, связано с образованием поверхностных электронных уровней в запрещенной зоне  $\text{TiO}_2$  и d-d-переходами в атомах Cu [151]. Ранее аналогичное влияние на спектр поглощения  $\text{TiO}_2$  было отмечено при допировании азотом [24]. Подобные энергетические изменения модифицированных медью образцов  $\text{TiO}_2$  способствуют увеличению ими степени поглощения света в широком диапазоне, что должно оказывать положительный эффект на их ФКА.

### 3.3 Фотокаталитическая деструкция азорубина

Согласно анализу литературных данных, одним из способов повышения эффективности фотокаталитических процессов является использование дополнительных окислителей в виде  $O_3$  или  $H_2O_2$  [115], в частности, для полной минерализации органических соединений требуется значительный избыток  $H_2O_2$  в сравнении со стехиометрией реакции [109]. Однако, в целях экологической безопасности очищенных стоков, остаточное содержание  $H_2O_2$  жестко контролируется. Альтернативное использование эффективного фотокатализатора позволяет достичь высокой степени деструкции органических загрязнителей и сократить расхода  $H_2O_2$  ниже стехиометрического количества [113]. В связи с этим особый интерес представляет исследования влияния добавки  $H_2O_2$  на процесс деструкции азорубина в присутствии образцов НТ  $TiO_2$  и НТ  $Cu-TiO_2$ .

Процесс полного окисления азорубина пероксидом водорода описывается следующим уравнением:



Как видно, для полной минерализации 1 моль азорубина требуется 51 моль  $H_2O_2$ . Таким образом для начальной концентрации азорубина 20 мг/л (40 мкмоль/л) необходима концентрация 2,04 ммоль/л  $H_2O_2$ .

На рисунке 3.21 представлено влияние различной начальной концентрации  $H_2O_2$  на степень фотокаталитической деструкции азорубина в присутствии НТ  $TiO_2$ .

Видно, что по мере повышения концентрации  $H_2O_2$  без фотоактивного покрытия в анализируемом водном растворе наблюдается увеличение степени деструкции азорубина. При использовании фотоактивного покрытия из НТ  $TiO_2$  в той же системе добавка  $H_2O_2$  не оказывает существенного влияния на степень деструкции красителя. Положительный эффект от добавления  $H_2O_2$  на процесс фотокаталитического окисления азорубина на поверхности НТ  $TiO_2$  наблюдается в

интервале концентраций 0,5 – 2 ммоль/л, при дальнейшем увеличении концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  не происходит изменение степени деструкции азорубина.

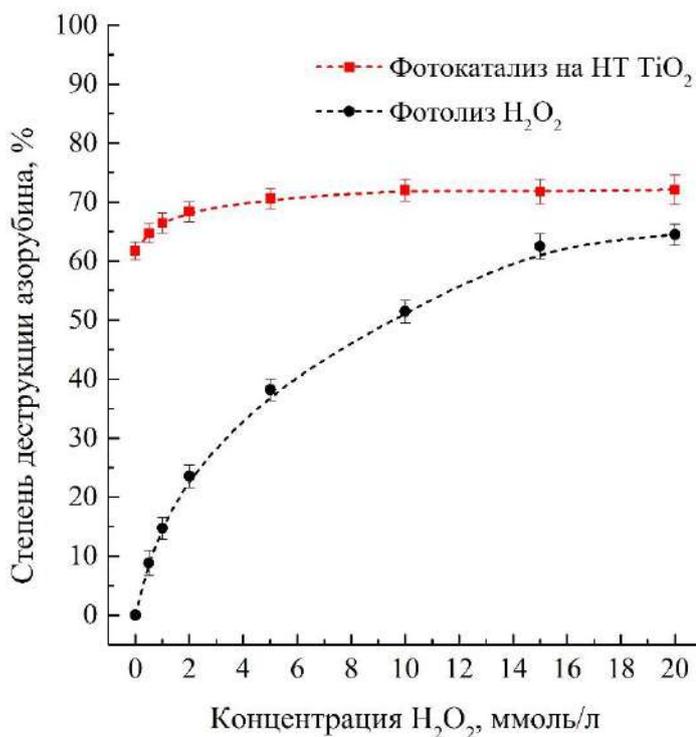


Рисунок 3.21 - Зависимость степени деструкции азорубина от начальной концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  и типа процесса

Экспериментальные данные о процессе фотокаталитической деструкции азорубина при высоких концентрациях  $\text{H}_2\text{O}_2$  в широком диапазоне (0,5 – 20 ммоль/л) малопривлекательны для практического применения. Для полной деструкции азорубина по уравнению (3.3) представляет интерес лишь область концентраций  $\text{H}_2\text{O}_2$  ниже стехиометрического соотношения компонентов. Принимая во внимание исследованный диапазон концентраций  $\text{H}_2\text{O}_2$ , задавались концентрацией окислителя 1 ммоль/л, что составляет 50% от необходимого стехиометрического количества. При этом степень деструкции фенола составила 66%, что на 4% выше, чем без добавления  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

На рисунке 3.22 представлены результаты исследования влияния pH водных растворов на степень деструкции азорубина.

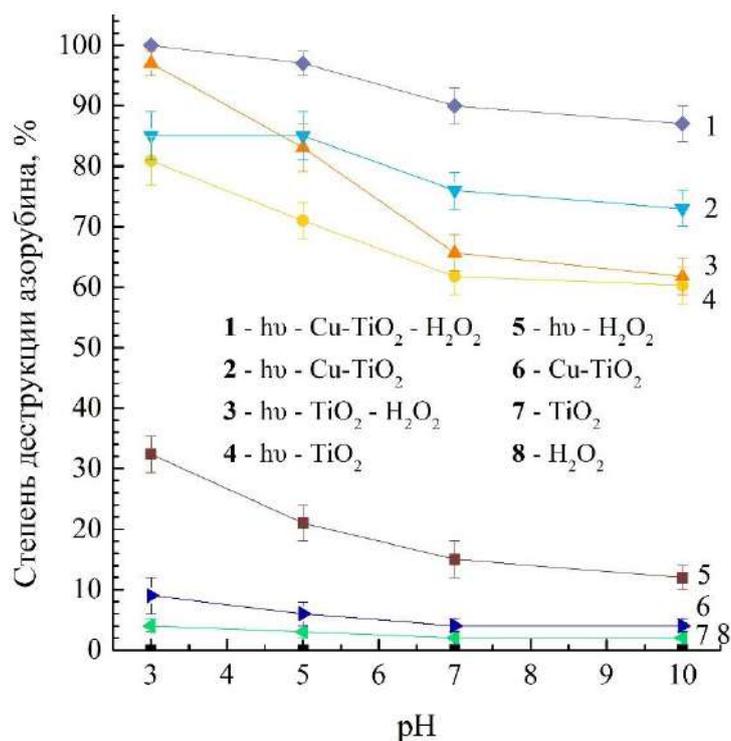


Рисунок 3.22 – Влияние pH на степень деструкции азорубина в водной среде при различных процессах

Анализ графических данных (рисунок 3.22) свидетельствует о высокой устойчивости модельной системы в исследованном диапазоне pH = 3 – 10 как в присутствии добавки H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (кривая 8), так и в присутствии исходного и модифицированного образцов диоксида титана (кривые 7 и 6, соответственно). В случае применения облучения и добавления 1 ммоль/л H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, с уменьшением pH наблюдается увеличение степени деструкции азорубина (кривая 5). В присутствии НТ TiO<sub>2</sub> не наблюдается предполагаемого синергетического и даже аддитивного эффекта от добавления H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, но проявляется явная тенденция увеличения степени деструкции азорубина при понижении pH. Мы видим, что в диапазоне pH от 5 до 10 модифицированные образцы НТ Cu-TiO<sub>2</sub> обладают более высокой активностью в сравнении с исходным TiO<sub>2</sub> даже в сочетании с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. За счет более высокой активности модифицированных образцов НТ Cu-TiO<sub>2</sub> в экспериментах с добавлением H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> отмечается большее увеличение степени деструкции азорубина, чем на не модифицированных образцах. Особое внимание следует уделить зависимости 2 для образца НТ Cu-TiO<sub>2</sub>, на которой в отличие от других

фотокаталитических систем уменьшение pH с 5 до 3 не приводит к увеличению степени деструкции азорубина. Вероятно, это связано с тем, что кислая среда способствует существенному увеличению адсорбции азорубина на НТ Cu-TiO<sub>2</sub>, что приводит к блокированию части рабочей поверхности НТ. Данное предположение согласуется с кривой 6, характеризующей увеличение количества адсорбируемого азорубина на поверхности НТ Cu-TiO<sub>2</sub> при уменьшении pH. Кроме того, после испытаний визуализировался красноватый оттенок образцов НТ Cu-TiO<sub>2</sub>, что подтверждает предположение о процессе фотоадсорбции азорубина на их поверхности.

Деструкция азорубина протекает за счет АФК, образующихся на поверхности TiO<sub>2</sub> и/или при разложении молекул H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Учитывая, что с уменьшением pH в гомогенном процессе фотолиза при добавлении 1 ммоль/л H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> происходит увеличение скорости деструкции азорубина, а также симбатные зависимости процессов, протекающих на поверхности НТ TiO<sub>2</sub> (кривые 3 и 4 на рисунке 3.22), можно предположить, что природа выявленного эффекта обусловлена лишь изменением окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) формируемых форм АФК.

В условиях облучения на поверхности TiO<sub>2</sub> в водной среде происходит формирование супероксидных анион-радикалов (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) и гидроксильных радикалов (OH<sup>•</sup>) по следующим реакциям:



В соответствии с литературными данным [152], ОВП гидроксильных радикалов увеличивается с понижением pH среды. Кроме того, в кислой среде происходит протонирование супероксидного анион-радикала до гидропероксильного радикала (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>), обладающего более высоким значением ОВП [153]. Таким образом увеличение ОВП формируемых на поверхности НТ TiO<sub>2</sub>

радикалов наряду с улучшением адсорбции может являться причиной увеличения скорости деструкции азорубина в кислой среде.

Глубокое окисление молекул азокрасителей, к которым относится азорубин, является весьма сложным и многостадийным процессом, в ходе которого происходит образование большого количества промежуточных продуктов. Таким образом в процессе гетерогенного фотокаталитического окисления азорубина происходит образование промежуточных продуктов, которые могут стать вторичным источником загрязнений.

Формирование побочных продуктов фотокаталитической деструкции азорубина исследовали с помощью электронной спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. На рисунке 3.23 представлены электронные спектры поглощения исходного раствора азорубина и остаточного раствора после фотокатализа в присутствии/отсутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  на поверхности НТ  $\text{TiO}_2$  и НТ  $\text{Cu-TiO}_2$ .

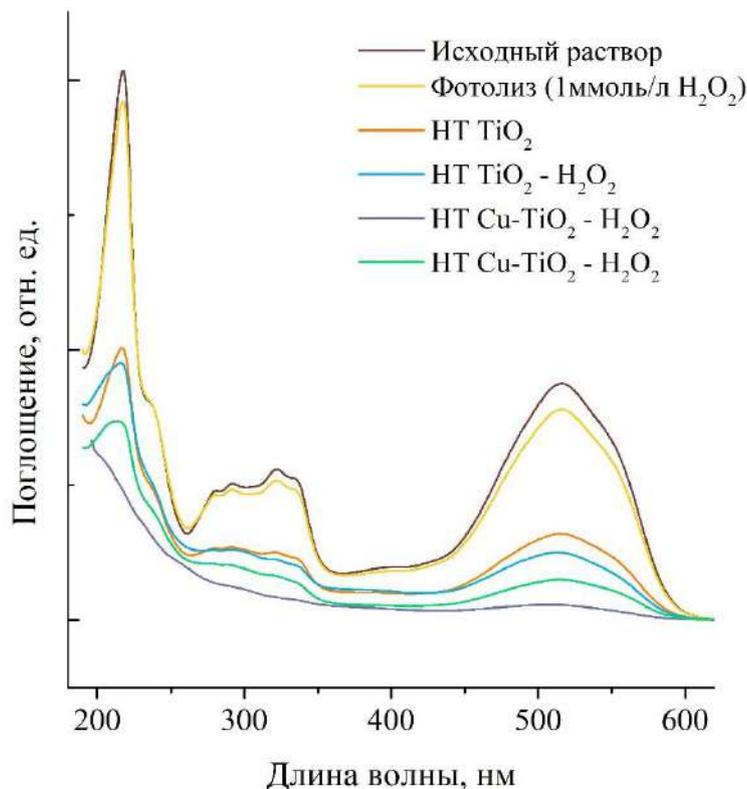


Рисунок 3.23 - Электронные спектры поглощения азорубина до и после облучения светом в течение 60 минут при рН 7

В исходных спектрах поглощения азорубина наблюдается одна интенсивная полоса поглощения в видимой области при 517 нм, соответствующая электронному переходу в азогруппе, и две интенсивные широкие полосы в УФ-области около 220 и 300 нм, соответствующие электронным переходам в ароматических кольцах красителя. Видно, что в процессе фотокаталитической деструкции в диапазоне от 190 до 700 нм наблюдается пропорциональное уменьшение всех полос поглощения азорубина, что свидетельствует о его полной деструкции. Кроме того, это показывает, что механизм минерализации красителя происходит без десорбции промежуточных органических соединений. Подобный механизм деструкции справедлив для систем, в которых коэффициент адсорбции полупродуктов реакции выше, чем для исходного соединения.

Анализируя представленные электронные спектры поглощения азорубина, можно заключить, что при фотолизе азорубина в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1 ммоль/л) полная деструкция молекул красителя не происходит. Как видно из рисунка 3.23 при фотолизе не наблюдается уменьшение интенсивности пика в области 220 нм, что, вероятно, связано с образованием промежуточных продуктов окисления в виде различных карбоновых кислот, максимум поглощения которых приходится на данную область длин волн [154]. Стоит отметить, что неполное окисление азорубина характерно для ряда других гетерогенных систем типа Фентона [155]. В отличие от них, в процессах с использованием фотоактивного покрытия из НТ  $\text{TiO}_2$  достигается глубокое окисление азорубина, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности электронных спектров поглощения во всем исследуемом диапазоне длин волн (190 – 700 нм).

### **3.4 Фотокаталитическая деструкция фенола**

Процесс фотокаталитической деструкции фенола в воде на поверхности НТ  $\text{TiO}_2$  и НТ  $\text{Cu-TiO}_2$  при  $\text{pH} = 7$  без добавления  $\text{H}_2\text{O}_2$  был исследован с помощью ВЭЖХ. С помощью ВЭЖХ определены основные промежуточные продукты фотокаталитической деструкции фенола, которыми являются двухатомные фенолы

(1,4 – дигидроксибензол, 1,2 – дигидроксибензол, 1,3 – дигидроксибензол), хиноны (1,2 – бензохинон, 1,4 – бензохинон) и карбоновые кислоты (малеиновая, фумаровая, муконовая). На рисунке 3.24 представлены хроматограммы исходного водного раствора фенола и продуктов его фотокаталитической деструкции при различной продолжительности процесса.

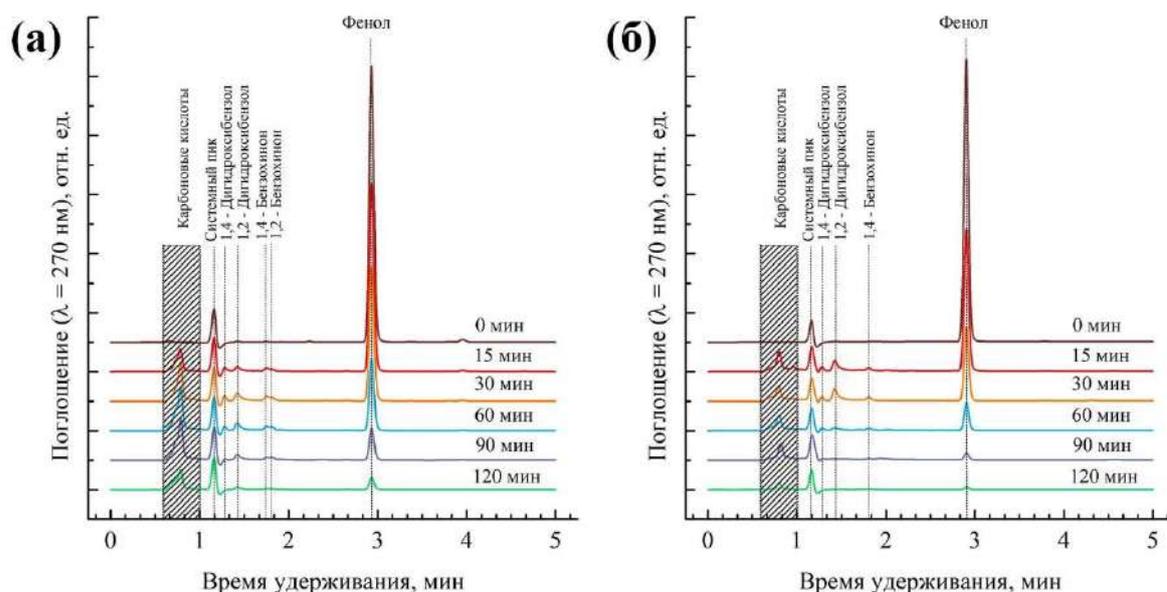
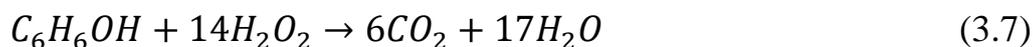


Рисунок 3.24 – Хроматограммы исходного водного раствора фенола и продуктов его фотокаталитической деструкции при различной продолжительности процесса на поверхности НТ  $\text{TiO}_2$  (а) и НТ  $\text{Cu-TiO}_2$  (б)

Установлено, что в процессе фотокаталитического окисления фенола происходит образование двухатомных фенолов, хинонов и карбоновых кислот. В соответствии с интенсивностями пиков соответствующих соединений сначала в водном растворе отмечается образование промежуточных продуктов окисления фенола, но мере снижения концентрации фенола их содержание также снижается. Через 120 мин фотокаталитического окисления фенола на поверхности образца НТ  $\text{Cu-TiO}_2$  достигается глубокая степень окисления фенола, о чем свидетельствует отсутствие пиков двухатомных фенолов и малоинтенсивный пик карбоновых кислот.

Процесс полной минерализации фенола описывается следующим уравнением химической реакции:



Как видно, для полного окисления 1 моль фенола требуется 14 моль  $H_2O_2$ . Таким образом для полной деструкции 10 мг/л (0,11 ммоль/л) фенола необходимо создать концентрацию  $H_2O_2$  в водном растворе равную 1,54 ммоль/л. Ранее было отмечено, что в деструктивных системах очистки из-за побочных процессов разложения  $H_2O_2$  для достижения глубокой степени деструкции органических соединений требуется использование значительного избытка по  $H_2O_2$  относительно стехиометрического количества. На рисунке 3.25 представлено влияние различной начальной концентрации  $H_2O_2$  на степень фотокаталитической деструкции фенола в присутствии/отсутствии НТ  $TiO_2$ .

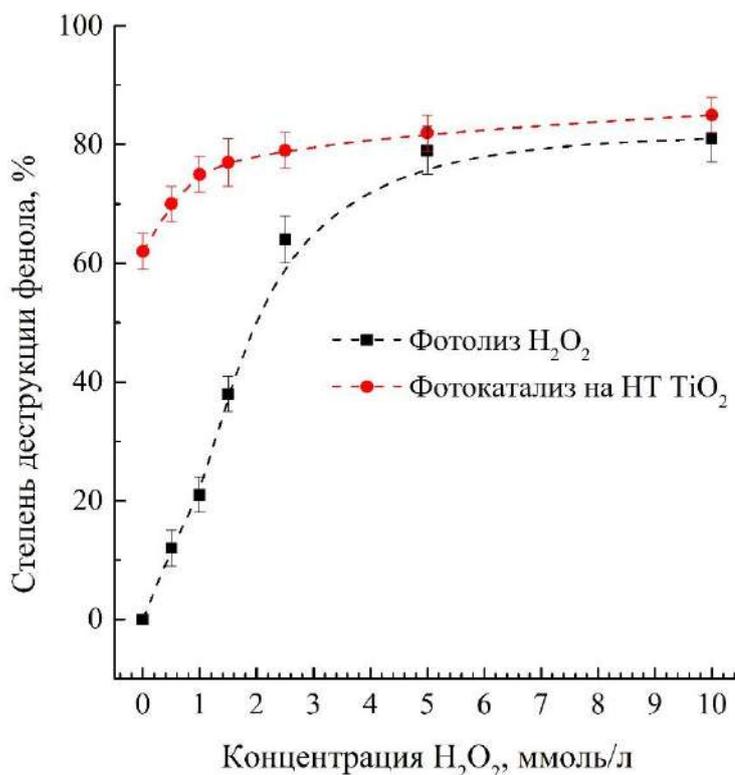


Рисунок 3.25 - Зависимость степени деструкции фенола от начальной концентрации  $H_2O_2$  и типа процесса

Анализ графических зависимостей о влиянии  $\text{H}_2\text{O}_2$  на процесс фотокаталитического окисления фенола (рисунок 3.25) и азорубина (рисунок 3.21) на поверхности НТ  $\text{TiO}_2$  позволяет сделать вывод о их идентичном характере. Однако видно, что  $\text{H}_2\text{O}_2$  оказывает большее влияние на процесс окисления фенола, чем азорубина. Так, максимальное увеличение степени деструкции азорубина на поверхности НТ  $\text{TiO}_2$  при добавлении избытка  $\text{H}_2\text{O}_2$  составило с  $62 \pm 2$  до  $72 \pm 3\%$ , а фенола с  $62 \pm 3$  до  $85 \pm 3\%$ .

Выдвинуто предположение, что характер зависимостей, представленных на рисунках 3.21 и 3.25, обусловлен тем, что часть световой энергии расходуется на разложение  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Таким образом с ростом начальной концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  энергетическая освещенность фотокатализатора уменьшается за счет более интенсивного поглощения квантов света молекулами  $\text{H}_2\text{O}_2$ , что приводит к снижению скорости фотокаталитического процесса на поверхности НТ  $\text{TiO}_2$ . Экспериментально установленный факт объясняет отсутствие синергетического эффекта от добавления  $\text{H}_2\text{O}_2$  и увеличение степени деструкции в области низких концентраций  $\text{H}_2\text{O}_2$ , когда доля поглощаемого света наименьшая.

В отличие от сепарационных методов очистки воды, в которых не происходит изменение химической природы вещества, в деструктивных методах важное значение имеет глубина окисления загрязнителя и наличие побочных продуктов окисления. В соответствии с рисунком 3.25 степень деструкции фенола за 60 минут процесса на НТ  $\text{TiO}_2$  без  $\text{H}_2\text{O}_2$  составила  $62 \pm 2\%$ . Аналогичная степень деструкции ( $64 \pm 4\%$ ) при всех равных условиях эксперимента была достигнута за счет фотолиза  $\text{H}_2\text{O}_2$  при его начальной концентрации 2,5 ммоль/л.

Сравнение хроматограмм продуктов реакции после 60 минут фотокаталитического окисления фенола на НТ  $\text{TiO}_2$  и за счет фотолиза 2,5 ммоль/л  $\text{H}_2\text{O}_2$  представлено на рисунке 3.26, откуда видно, что значительно меньшее количество побочных продуктов содержит проба воды, очищенная с помощью фотокатализа на НТ  $\text{TiO}_2$ , чем проба после фотолиза  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Это свидетельствует о более глубоком процессе деструкции фенола в процессе фотокатализа.

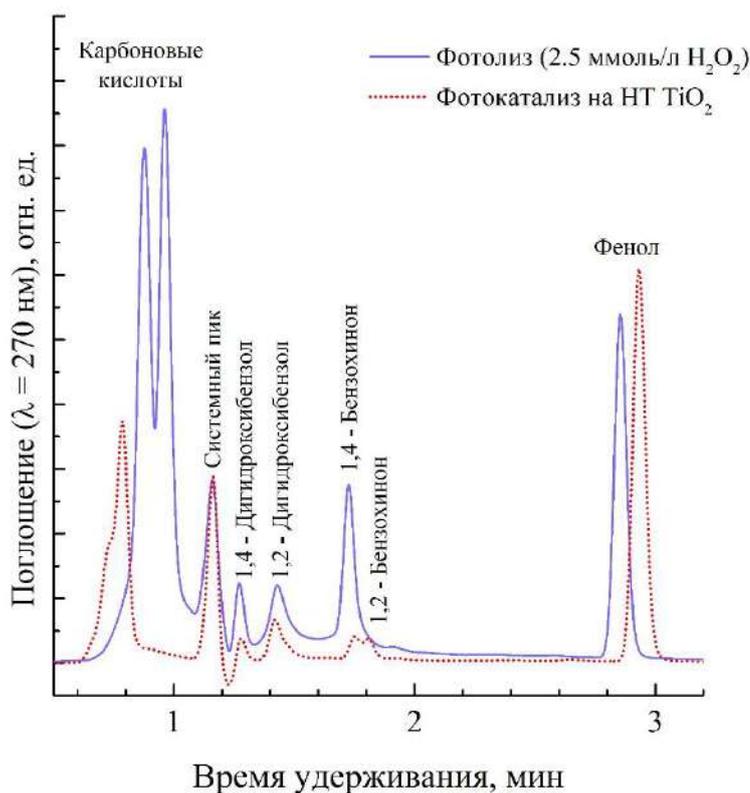


Рисунок 3.26 – Хроматограммы продуктов деструкции фенола (0,11 ммоль/л) после 60 минут процесса фотокатализа на НТ  $\text{TiO}_2$  и фотолиза 2,5 ммоль/л  $\text{H}_2\text{O}_2$

На рисунке 3.27 представлены результаты исследования влияния рН водных растворов на степень деструкции фенола (0,11 ммоль/л) на поверхности образцов НТ  $\text{TiO}_2$  и НТ  $\text{Cu-TiO}_2$  в присутствии/отсутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1 ммоль/л).

Полученные покрытия характеризуются высокой ФКА во всем исследуемом диапазоне рН. Эффект модифицирования НТ  $\text{TiO}_2$  медью в количестве 2,3% заключается в увеличении степени фотокаталитической деструкции фенола ( $C = 1$  ммоль/л при рН = 7 через 60 минут от начала процесса) с  $62 \pm 3$  до  $75 \pm 2\%$  без  $\text{H}_2\text{O}_2$  и с  $72 \pm 3$  до  $90 \pm 3\%$  в его присутствии. При этом в идентичных условиях за счет фотолиза  $\text{H}_2\text{O}_2$  степень деструкция фенола составляет  $22 \pm 2\%$ .

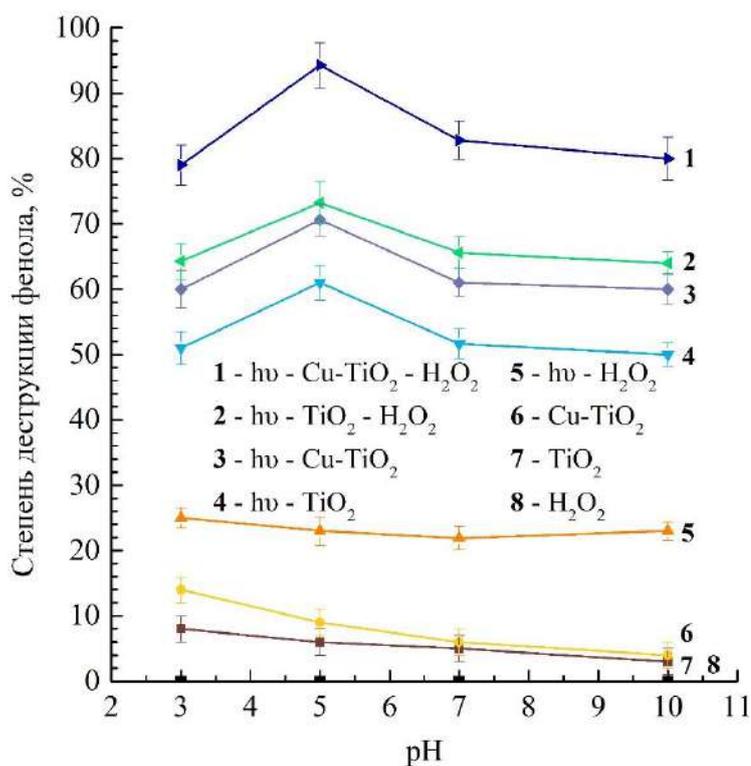


Рисунок 3.27 - Влияние pH на степень деструкции фенола в водной среде при различных процессах

Для всех фотокаталитических процессов характерно увеличение степени деструкции фенола при  $\text{pH} = 5$ . На основании комплексного анализа экспериментальных и литературных данных выдвинуто предположение, что характер данных зависимостей обусловлен положением изоэлектрической точки поверхности  $\text{TiO}_2$  в области  $\text{pH} \approx 6,5$  (в кислой среде поверхность имеет положительный заряд, в щелочной отрицательный), что способствует лучшей адсорбции фенола на поверхности  $\text{TiO}_2$  в кислой среде [156]. Таким образом, по мере уменьшения pH возрастает адсорбция фенола на поверхности  $\text{TiO}_2$ , что сначала приводит к увеличению его степени деструкции при  $\text{pH} = 5$  и последующему снижению за счет блокирования поверхности органическими соединениями. Данное предположение также подтверждается зависимостью степени разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  в исследованных процессах от pH водных растворов (рисунок 3.28). При снижении pH с 7 до 3 на поверхности НТ  $\text{TiO}_2$  и НТ  $\text{Cu-TiO}_2$  наблюдается уменьшение степени разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$ , причем на образце НТ  $\text{Cu-TiO}_2$  это уменьшение имеет более ярко выраженный характер.

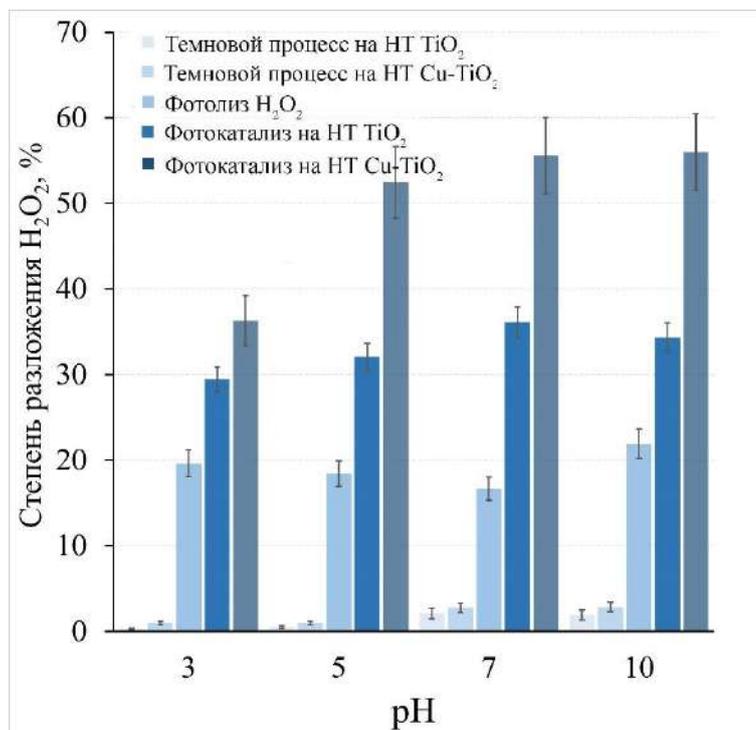


Рисунок 3.28 - Зависимость степени разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> от pH и типа проводимого процесса при продолжительности 60 минут

Вероятно, что в кислой среде за счет изменения заряда поверхности TiO<sub>2</sub> усиливается адсорбция фенола и продуктов его фотокаталитической деструкции, что приводит к блокированию поверхности. Данное наблюдение также было отмечено в разделе 3.3 при исследовании процесса фотокаталитического окисления красителя азорубина.

На рисунке 3.29 представлены хроматограммы исходного водного раствора фенола и продуктов его фотокаталитической деструкции в течение 120 минут при pH = 7. Мы видим, что применение модифицированных медью НТ TiO<sub>2</sub> в целях достижения глубокого окисления фенола в воде эффективно независимо от присутствия H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. В то же время без использования фотоактивных покрытий наблюдается частичная деструкция фенола с образованием большого количества побочных продуктов окисления в виде двухатомных фенолов, хинонов и карбоновых кислот.

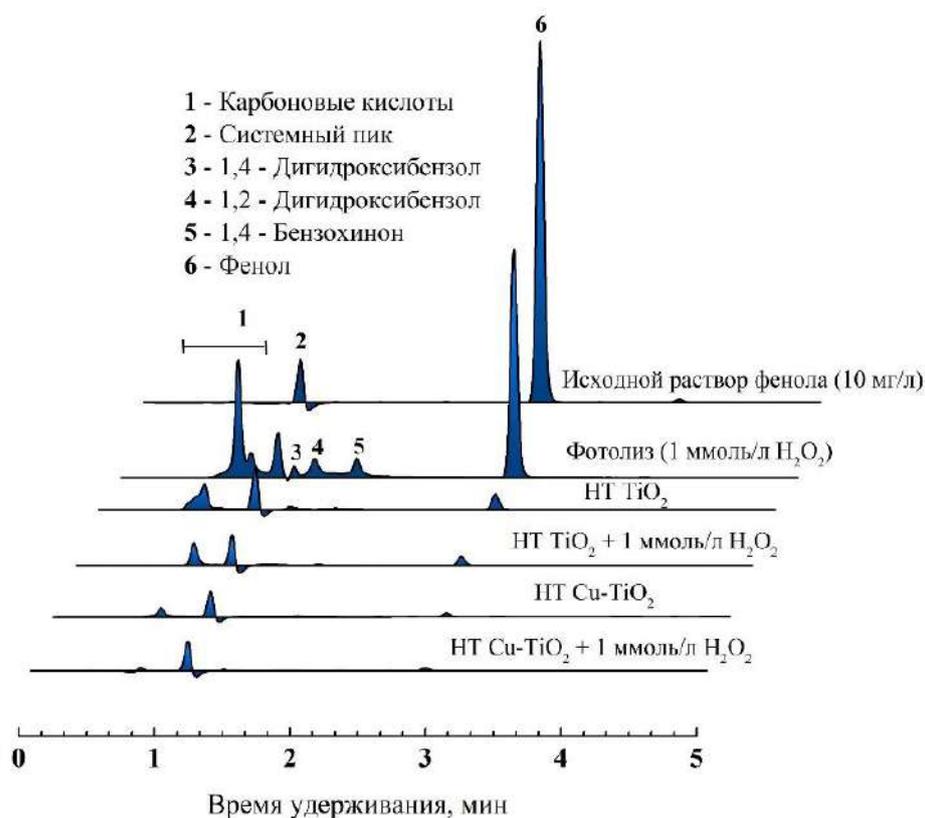


Рисунок 3.29 – Хроматограммы исходного раствора фенола (10 мг/л) и остаточных растворов после 120 минут проведения процессов при pH=7

Таким образом можно заключить, что для технологии глубокой очистки воды от органических соединений добавление  $\text{H}_2\text{O}_2$  в количестве ниже стехиометрического количества нецелесообразно, так как при использовании разработанных фотоактивных покрытий NT Cu-TiO<sub>2</sub> достигается аналогичный результат. Однако на начальных стадиях при высоких концентрациях загрязнителей в воде применение  $\text{H}_2\text{O}_2$  может быть оправданно.

### 3.5 Стабильность фотокаталитических свойств покрытий TiO<sub>2</sub> и Cu-TiO<sub>2</sub>

Стабильность ФКА и устойчивость к вымыванию модифицирующих компонентов является одним из важнейших параметров фотокатализаторов для их прикладного применения. В таблице 3.6 представлены результаты определения методом ИСП – МС содержания титана и меди в воде после 120 минут

фотокаталитического процесса окисления фенола в присутствии/отсутствии  $H_2O_2$  на поверхности образца НТ Cu-TiO<sub>2</sub> с содержанием  $2,3 \pm 0,2$  мас. % меди.

Таблица 3.6- Содержание титана и меди в воде после фотокаталитического окисления фенола на поверхности НТ Cu-TiO<sub>2</sub> при продолжительности 120 минут

рН	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , ммоль/л	Содержание элементов, мкг/л	
		Ti	Cu
3	0	< 0,3	< 0,3
	1	< 0,3	< 0,3
5	0	< 0,3	< 0,3
	1	< 0,3	< 0,3
7	0	< 0,3	< 0,3
	1	< 0,3	< 0,3
10	0	< 0,3	< 0,3
	1	< 0,3	< 0,3

Согласно данным ИСП – МС образцы НТ Cu-TiO<sub>2</sub> обладают устойчивостью к вымыванию титана и меди в жидкую фазу. В широком диапазоне рН по истечении 120 минут фотокаталитического процесса концентрация ионов титана и меди в воде составила менее 0,3 мкг/л, что соответствует пределу обнаружения масс-спектрометра. Стоит отметить, что высокую химическую стабильность образцы НТ Cu-TiO<sub>2</sub> продемонстрировали и в достаточно агрессивных условиях при рН = 3 в присутствии 1 ммоль/л H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Исследования стабильности ФКА образцов НТ TiO<sub>2</sub> и НТ Cu-TiO<sub>2</sub> проводили в реакции фотокаталитической деструкции азорубина в водной среде. На рисунке 3.30 представлены кинетические кривые фотокаталитической деструкции азорубина на НТ TiO<sub>2</sub> и НТ Cu-TiO<sub>2</sub>.

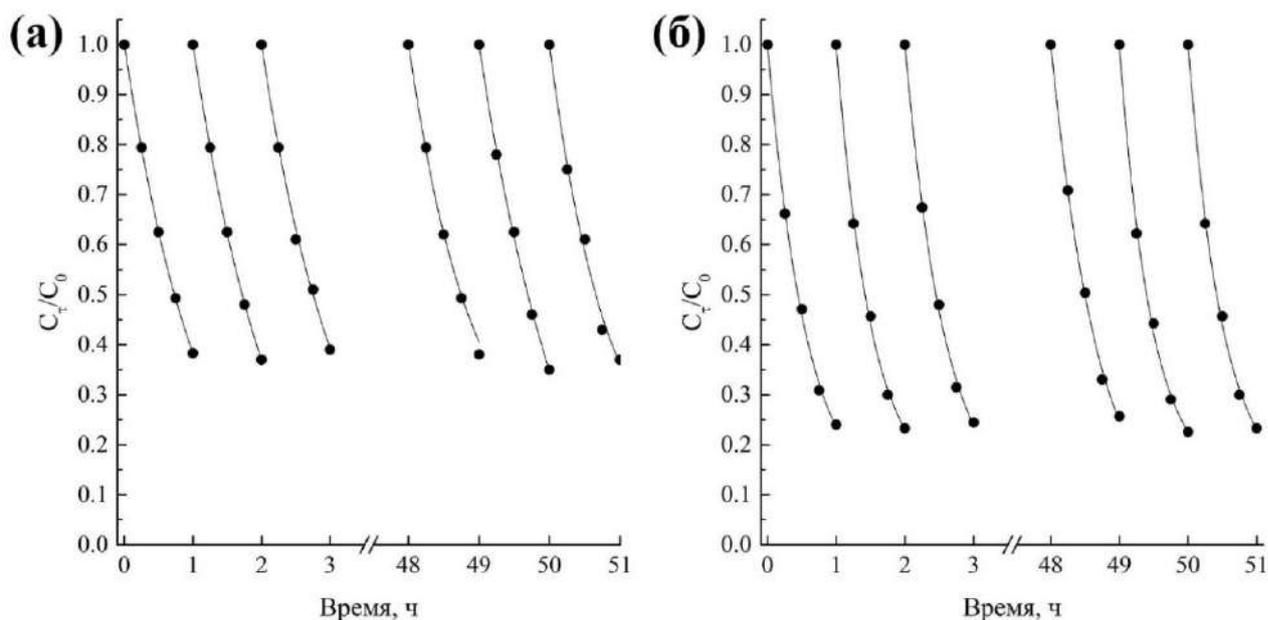


Рисунок 3.30 – Кинетические кривые фотокаталитической деструкции азорубина в воде на поверхности НТ  $\text{TiO}_2$  (а) и НТ  $\text{Cu-TiO}_2$  (б)

Как видно, на примере 50 последовательных циклов испытаний фотокаталитической деструкции азорубина уменьшение фотокаталитической активности образцов НТ  $\text{TiO}_2$  и НТ  $\text{Cu-TiO}_2$ , содержащих  $2,3 \pm 0,2$  мас.% меди не наблюдалось. Высокая стабильность разработанных покрытий свидетельствует о перспективности их использования в качестве фотокатализаторов в безреагентных системах очистки воды.

В ходе исследования фотокаталитических свойств модифицированных медью покрытий НТ  $\text{TiO}_2$  показано, что в отличие от каталитических методов очистки воды, основанных на процессах типа Фентона, фотокатализ на разработанных фотоактивных покрытиях позволяет проводить полную минерализацию органических красителей в присутствии и без дополнительных окислителей. Кроме того, в результате фотокатализа не образуются дополнительные источники загрязнения, как это происходит при сорбционной очистке. В связи с этим, процессы фотокаталитического удаления органических соединений являются более экологичными и безопасными, чем известные сорбционные методы и деструктивные способы с применением пероксида водорода или озона в качестве окислителей,

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан сольвотермальный метод модифицирования высокоупорядоченных покрытий из НТ  $\text{TiO}_2$  медью, определены условия контролируемого содержания меди  $(0 - 3,9) \pm 0,2$  мас.%, обеспечивающие им стабильную морфологию и фотоактивные свойства.

2. На основании комплексного анализа экспериментальных и литературных данных доказано, что модифицирование аморфной матрицы НТ  $\text{TiO}_2$  медью с последующей термической кристаллизацией приводит к ее включению в кристаллическую решетку  $\text{TiO}_2$  и формированию на внутренней поверхности НТ  $\text{TiO}_2$  частиц размером 1 - 5 нм в форме  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

3. Установлена экстремальная зависимость фотокаталитической активности модифицированных образцов от содержания меди, максимальная степень окисления азорубина составляет  $76 \pm 3\%$  и соответствует 2 - 2,5 мас.% меди, что на 14% выше, чем на исходном покрытии. Предполагается, что характер зависимости обусловлен изменением скорости рекомбинации фотосгенерированной пары электрон-дырка: содержание меди до 2,5 мас.% способствует повышению эффективности разделения электрона и дырки, свыше 2,5 мас.% - снижению, возможно, из-за образования НЧ оксидных форм меди и блокирования ими фотоактивной поверхности.

4. Установлено, что модифицирующий эффект меди проявляется в изменении параметров кристаллической структуры анатаза, снижении температуры фазового перехода анатаз-рутил и повышении поглощения света в диапазоне длин волн от 300 до 500 нм.

5. Доказано, что модифицирование НТ  $\text{TiO}_2$  медью способствует повышению фотокаталитической активности покрытий при окислении азорубина и фенола в водной среде в диапазоне рН от 3 до 10 в присутствии/отсутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Фотокаталитическая стабильность образцов на 50 циклах реакции окисления азорубина открывает перспективу их использования в качестве фотокатализаторов при создании безреагентных систем глубокой очистки воды.

Перспективным направлением дальнейших исследований является развитие теории и практики получения новых неорганических фотоактивных покрытий на основе  $\text{TiO}_2$ , модифицированных другими переходными металлами с использованием разработанной методологии.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

АФК – активные формы кислорода

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ГХ – газовая хроматография

ИСП – МС - масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

КР – комбинационное рассеяние

НТ – нанотрубки

НЧ – наночастицы

ОВП – окислительно – восстановительный потенциал

ОКР – область когерентного рассеяния

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ПО – предел обнаружения

РЗМ – редкоземельные металлы

РСА – рентгеноструктурный анализ

СДО – спектроскопия диффузного отражения

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТО – термическая обработка

УФ – ультрафиолетовый

ФКА – фотокаталитическая активность

ШЗЗ – ширина запрещенной зоны

ЭДС - энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Parrino F. Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) and Its Applications (Metal Oxides) / F. Parrino, L. Palmisano. – 1 st edition. – Nederland: Elsevier, 2020. – 681 p. – ISBN 978-0-12-819960-2.
2. Size-dependent pressure-induced amorphization in nanoscale TiO<sub>2</sub> / V. Swamy, A. Kuznetsov, L.S. Dubrovinsky [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2006. – V. 96. – P. 135702.
3. Mechanical properties of bulk and nanoscale TiO<sub>2</sub> phases / V. Swamy, E. Holbig, L.S. Dubrovinsky, V. Prakapenka [et al.] // J. Phys. Chem. Solids. – 2008 – V. 69. – P. 2332-2335.
4. Pressureinduced polyamorphism in TiO<sub>2</sub> nanoparticles / D. Machon, M. Daniel, V. Pischedda, S. Daniele [et al.] // Phys. Rev. B. – 2010. – V. 82. – P. 140102.
5. A Review of Growth Mechanism. Structure and Crystallinity of Anodized TiO<sub>2</sub> Nanotubes / D. Regonini, C. R. Bowen, A. Jaroenworarluck, R. Stevens // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2013 – V. 74. – P. 377-406.
6. Соснов Е.А. Новый вариант обработки электронных спектров диффузного отражения / Е.А. Соснов, А.А. Малков, А.А. Мылыгин // Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83. № 4. – С. 746-752.
7. Controllable Structure of Fibrous SiO<sub>2</sub>-ZSM-5 Support Decorated with TiO<sub>2</sub> Catalysts for Enhanced Photodegradation of Paracetamol / F.F.A. Aziz, A.A. Jalil, S. Triwahyono, M. Mohamed // Applied Surface Science. – 2018. – V. 455. – P. 84-95.
8. Recent Development in Non-Metal-Doped Titanium Dioxide Photocatalysts for Different Dyes Degradation and the Study of Their Strategic Factors: A Review / P. Akhter, A. Arshad, A. Saleem, M. Hussain // Catalysts. – 2022. – Is. 12. – P. 1-32.
9. Смирнова О.В. Дефектные структуры диоксида титана как каталитические центры / О.В. Смирнова, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов // Поверхность. – 2017. – № 9. – С. 44-56.
10. Muthee D.K. Effect of annealing temperature on structural, optical, and photocatalytic properties of titanium dioxide nanoparticles / D.K. Muthee, B.F. Dejene // Heliyon. – 2021. – V. 7. – P. 07269.

11. The effect of crystalline phase (anatase, brookite and rutile) and size on the photocatalytic activity of calcined polymorphic titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) / N.S. Allen, N. Mahdjoub, V. Vishnyakov [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2018 – V. 150. – P. 31-36.

12. Kaariainen M.L. Titanium dioxide thin films. their structure and its effect on their photoactivity and photocatalytic properties / M.L. Kaariainen, T.O. Kaariainen, D.C. Cameron // *Thin Solid Films*. –2009. – V. 517. – P. 6666-6670.

13. Influence of calcination parameters on the  $\text{TiO}_2$  photocatalytic properties / A.M. Luis, M.C. Neves, M.H. Mendonc, O.C. Monteiro // *Materials Chemistry and Physics*. – 2011. – V. 125. – P. 20-25.

14. Influence of calcination on photocatalytic properties of nonstoichiometric titanium dioxide nanotubes / A.A. Valeeva, I.B. Dorosheva, E.A. Kozlova [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 796. – P. 293-299.

15. Investigation of the influence of vanadium, iron and nickel dopants on the morphology, and crystal structure and photocatalytic properties of titanium dioxide based nanopowders / G.N. Shao, S.J. Jeon, M.S. Haider [et al] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2016. – V. 474. – P. 179-189.

16. Influence of phase composition on optical properties of  $\text{TiO}_2$ : Dependence of refractive index and band gap on formation of  $\text{TiO}_2$ -II phase in thin films / K. Mols, L. Aarik, H. Mandar [et al.] // *Optical Materials*. – 2019. – V. 96. – P. 109335.

17. The effect of particle size and crystal structure of titanium dioxide nanoparticles on the photocatalytic properties / M.A. Behnajady, N. Modirshahla, M. Shokri [et al.] // *Journal of Environmental Science and Health Part A*. – 2008. – V. 43. – P. 460-467.

18. Hydrothermal synthesis and enhanced photocatalytic activity of mixed-phase  $\text{TiO}_2$  powders with controllable anatase/rutile ratio / Q. Wang, Z. Qiao, P. Jiang [et al.] // *Solid State Sciences*. – 2018. – V. 77. – P. 14-19.

19. Kuo C.Y. Effect of non-metal doping on the photocatalytic activity of titanium dioxide on the photodegradation of aqueous bisphenol A / C.Y. Kuo, H.K. Jheng, S.E. Syu // *Environmental Technology*. – 2019. – P. 1601-1611.

20. Recent Development in Non-Metal-Doped Titanium Dioxide Photocatalysts for Different Dyes Degradation and the Study of Their Strategic Factors: A Review / P. Akhter, A. Arshad, A. Saleem, M. Hussain // *Catalysts*. – 2022. – V. 12. – P. 1-32.

21. Effect of nitrogen-doping temperature on the structure and photocatalytic activity of the B. N-doped TiO<sub>2</sub> / X. Zhou, F. Peng, H. Wang, H. Yu [et al.] // *J. Solid State Chem.* – 2011. – V. 184. – P. 134-140.

22. High performance sulfur. nitrogen and carbon doped mesoporous anatase–brookite TiO<sub>2</sub> photocatalyst for the removal of microcystin-LR under visible light irradiation / S.M. El-Sheikh, G. Zhang, H.M. El-Hosainy [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2014. – V. 280. – P. 723-733.

23. Synthesis of C. N. S-tridoped mesoporous titania with enhanced visible light-induced photocatalytic activity / Y. Ao, J. Xu, D. Fu, C. Yuan // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2009. – V. 122. – P. 1-6.

24. Valentin C.D. Trends in Non-Metal Doping of Anatase TiO<sub>2</sub>: B. C. N and F / C.D. Valentin, G. Pacchioni // *Catalysis Today*. – 2013 – V. 206. – P. 12-18.

25. Visible light photocatalytic activity in nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanobelts / D.N. Tafen, J. Wang, N. Wu, J.P. Lewis // *Applied Physics Letters*. – 2009. – T. 94. – Is. 9. – P. 093101.

26. Photocatalytic activity of N-doped and N–F co-doped TiO<sub>2</sub> and reduction of chromium(VI) in aqueous solution: An EPR study / A.E. Giannakas, E. Seristatidou, Y. Deligiannakis, I. Konstantinou // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2013. – V. 132 – 133. – P. 460-468.

27. Kuvarega A.T. TiO<sub>2</sub>-based photocatalysis: Toward visible light-responsive photocatalysts through doping and fabrication of carbon-based nanocomposites / A.T. Kuvarega, B.B. Mamba // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2017. – V. 42. – P. 295-346.

28. Preparation. characterization and the antimicrobial properties of metal ion-doped TiO<sub>2</sub> nano-powders / Q. Zhao, M. Wang, H. Yang, [et al.] // *Ceramics International*. – 2018. – V. 44. – P. 5145-5154.

29. Photocatalytic hydrogen production using mesoporous TiO<sub>2</sub> doped with Pt / J.F. Guayaquil-Sosa, B. Serrano-Rosales, P.J. Valades-Pelayo, H. de Lasa // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2017. – V. 211 . – P. 337-348.

30. Synthesis of Fe-or Ag-doped TiO<sub>2</sub> - MWCNT nanocomposite thin films and their visible-light induced catalysis of dye degradation and antibacterial activity / M.A. Hossain, M. Elias, D.R. Sarker [et al.] // *Research on Chemical Intermediates.* – 2018. – V. 44. – P. 2667-2683.

31. Pd/TiO<sub>2</sub> doped faujasite photocatalysts for acetophenone transfer hydrogenation in a photocatalytic membrane reactor / C. Lavorato, P. Argurio, T.F. Mastropietro [et al.] // *Journal of Catalysis.* – 2017. – V. 353. – P. 152-161.

32. Effects of single metal atom (Pt, Pd, Rh and Ru) adsorption on the photocatalytic properties of anatase TiO<sub>2</sub> / C. Jin, Y. Dai, W. Wei [et al.] // *Applied Surface Science.* – 2017. – V. 426. – P. 639-646.

33. Effect of Au clustering on ferromagnetism in au doped TiO<sub>2</sub> films: Theory and experiments investigation / Z. Zou, Z. Zhou, H. Wang, Z. Yang // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* – 2017. – V. 100. – P. 71-77.

34. Low J. Surface modification and enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction performance of TiO<sub>2</sub>: A review / J. Low, B. Cheng, J. Yu // *Applied Surface Science.* – 2017. – V. 392. – P. 658-686.

35. Engineering the absorption and field enhancement properties of Au - TiO<sub>2</sub> nanohybrids via whispering gallery mode resonances for photocatalytic water splitting / J. Zhang, X. Jin, P.I. Morales-Guzman [et al.] // *ACS Nano.* – 2016. – V. 10. – P. 4496-4503.

36. Boosting hot electron-driven photocatalysis through anisotropic plasmonic nanoparticles with hot spots in Au - TiO<sub>2</sub> nanoarchitectures / A. Sousa-Castillo, M. Comesana-Hermo, B. Rodriguez-Gonzalez [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C.* – 2016. – V. 120. – P. 11690-11699.

37. Sensitization of Pt/TiO<sub>2</sub> using plasmonic Au nanoparticles for hydrogen evolution under visible-light irradiation / F. Wang, R.J. Wong, J.H. Ho [et al.] // *ACS applied materials and interfaces.* – 2017. – V. 9. – P. 30575-30582.

38. Hu Y. Enhanced photocatalytic activity of Pt-doped TiO<sub>2</sub> for NO<sub>x</sub> oxidation both under UV and visible light irradiation: A synergistic effect of lattice Pt<sup>4+</sup> and surface PtO / Y. Hu, X. Song, S. Jiang, C. Wei // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – V. 274. – P. 102-112.

39. Chowdhury P. Sacrificial hydrogen generation from aqueous triethanolamine with eosin Y-sensitized Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalyst in UV. visible and solar light irradiation / P. Chowdhury, H. Goma, A.K. Ray // *Chemosphere*. – 2015. – V. 121. – P. 54-61.

40. Tailored Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalyst with controllable phase prepared via a modified sol-gel process for dye degradation / B.S. Huang, E.C. Su, Y.Y. Huang, H.H. Tseng // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2018. – V. 18. – P. 2235-2240.

41. Photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid by Pd-TiO<sub>2</sub> photocatalyst / Q. Liu, Z.B. Yu, R.H. Zhang [et al.] // *Huan Jing Ke Xue*. – 2015. – V. 36. – P. 2138-2146.

42. Photocatalytic degradation of bisphenol a over Rh/TiO<sub>2</sub> suspensions in different water matrices / V. Repousi, A. Petala, Z. Frontistis [et al.] // *Catalysis Today*. – 2017. – V. 284. – P. 59- 66.

43. Tahir M. Indium-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction with H<sub>2</sub>O vapors to CH<sub>4</sub> / M. Tahir, N.S. Amin // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2015. – V. 162. – P. 98-108.

44. Visible-light-induced photodegradation of gas phase acetonitrile using aerosol-made transition metal (V. Cr. Fe. Co. Mn. Mo. Ni. Cu. Y. Ce. and Zr) doped TiO<sub>2</sub> / S.N.R. Inturi, T. Boningari, M. Suidan, P.G. Smirniotis // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – V. 144. – P. 333-342.

45. Sood S. Highly effective Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles photocatalysts for visible-light driven photocatalytic degradation of toxic organic compounds / S. Sood, A. Umar, S.K. Mehta, S.K. Kansal // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2014. – V. 450. – P. 213-223.

46. Application of Fe-doped TiO<sub>2</sub> specimens for the solar photocatalytic degradation of humic acid / N.C. Birben, C.S. Uyguner-Demirel, S.S. Kavurmaci [et al.] // *Catalysis Today*. – 2017. – V. 281. – P. 78-84.

47. Synthesis and visible light photocatalytic antibacterial activity of nickel-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles against gram-positive and gram-negative bacteria / H.M. Yadav, S.V. Otari, R.A. Bohara [et al.] // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2014. – V. 294. – P. 130-136.

48. Structural. optical and photoconductivity of Sn and Mn doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles / A.K. Tripathi, M.C. Mathpal, P. Kumar [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 622. – P. 37-47.

49. Khan H. Synthesis. physicochemical properties and visible light photocatalytic studies of molybdenum. iron and vanadium doped titanium dioxide / H. Khan, D. Berk // Reaction Kinetics. Mechanisms and Catalysis. – 2014. – V. 111. – P. 393-414.

50. Choudhury B. Interplay of dopants and defects in making Cu doped TiO<sub>2</sub> nanoparticle a ferromagnetic semiconductor / B. Choudhury, A. Choudhury, D. Borah // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 646. – P. 692-698.

51. In vitro cytotoxicity effect and antibacterial performance of human lung epithelial cells A549 activity of zinc oxide doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals: Investigation of biomedical application by chemical method / K. Kaviyarasu, N. Geetha, K. Kanimozhi [et al.] // Materials Science and Engineering: – 2017. – V. 74. – P. 325-333.

52. Tsui L.K. Modification of TiO<sub>2</sub> nanotubes by Cu<sub>2</sub>O for photoelectrochemical. photocatalytic. and photovoltaic devices / L.K. Tsui, G. Zangari // Electrochimica Acta. – 2014. – V. 128. – P. 341-348.

53. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders FEMS / T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, H. Wake // Microbiology Letters. – 1985. – V. 29. – P. 211-214.

54. Ola O. Transition metal oxide based TiO<sub>2</sub> nanoparticles for visible light induced CO<sub>2</sub> photoreduction / O. Ola, M.M. Maroto-Valer // Applied Catalysis A: General. – 2015. – V. 502. – P. 114-121.

55. Significant improvement in visible light photocatalytic activity of Fe doped TiO<sub>2</sub> using an acid treatment process / V. Moradi, M.B.G. Jun, A. Blackburn, R.A. Herring // Applied Surface Science. – 2018. – V. 427. – P. 791-799.

56. Bhethanabotla V.C. Assessment of mechanisms for enhanced performance of Yb/Er/titania photocatalysts for organic degradation: Role of rare earth elements in the titania phase / V.C. Bhethanabotla, D.R. Russell, J.N. Kuhn // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – V. 202. – P. 156-164.

57. Photocatalytic activity and luminescence properties of  $\text{Re}^{3+}$ - $\text{TiO}_2$  nanocrystals prepared by sol-gel and hydrothermal methods / J. Reszczynska, T. Grzyb, Z. Wei [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2016. – V. 181. – P. 825-837.

58. Enhanced photocatalytic properties of lanthanide- $\text{TiO}_2$  nanotubes: An experimental and theoretical study / P. Mazierski, W. Lisowski, T. [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – V. 205. – P. 376-385.

59. Zhang H. Structural characteristics and mechanical and thermodynamic properties of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  / H. Zhang, J.F. Banfield // *Chem. Rev.* – 2014. – V. 114. – P. 9613-9644.

60. Verma R. J. Multiphase  $\text{TiO}_2$  nanostructures: a review of efficient synthesis. growth mechanism. probing capabilities. and applications in biosafety and health / R. Verma, J. Gangwar, A.K. Srivastava // *RSC Adv.* – 2014. – V. 7. – P. 44199-44224.

61. Photocatalytic Hydrogenation of  $\text{CH}_3\text{CCH}$  with  $\text{H}_2\text{O}$  on Small-Particle  $\text{TiO}_2$ : Size Quantization Effects and Reaction Intermediate / M. Anpo, T. Shima, S. Kodama, Y. Kubokawa // *J. Phys. Chem.* – 1987. – V. 91. – P. 4305-4310.

62. Suzuki Y. Synthesis and Thermal Analyses of  $\text{TiO}_2$ -Derived Nanotubes Prepared by the Hydrothermal Method / Y. Suzuki, S. Yoshikawa // *Journal of Materials Research*. – 2004. – V. 19. – P. 982-985.

63. A Novel Soft Paper Prepared by Hydrothermal Synthesis of Ultralong  $\text{TiO}_2$  Nanofibers / Y.M. Gong, Y.W. Li, N. Zhao [et al.] // *Advanced Materials Research*. – 2014. – V. 977. – P. 86-89.

64. Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile  $\text{TiO}_2$  using amorphous phase  $\text{TiO}_2$  / H. Yin, Y. Wada, T. Kitamura [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2001. – V. 11. – P. 1694-1703.

65. TiO<sub>2</sub> nanoparticles: low-temperature hydrothermal synthesis in ionic liquids/water and the photocatalytic degradation for o-nitrophenol / J. Dai, R. He, Y. Yuan [et. al.] // *Environmental Technology*. – 2014. – V. 35. – P. 203-208.

66. A facile low temperature synthesis of TiO<sub>2</sub> nanorods for high efficiency dye sensitized solar cells / A.E. Shalan, M.M. Rashad, Y. Yu. [et al.] // *Applied Physics A*. – 2013. – V. 110. – P. 111-122.

67. Solvothermal Route to Semiconductor Nanowires / K.B. Tang, Y.T. Qian, J.H. Zeng, X.G. Yang // *Advanced Materials*. – 2003. – V. 15. – P. 448-450.

68. Solvothermal synthesis and characterization of anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals with ultrahigh surface area / R.K. Wahi, Y. Liu, J.C. Falkner, V.L. Colvin // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2006. – V. 302. – P. 530-536.

69. Direct Solvothermal Synthesis of B/N-Doped Graphene / S.M. Jung, E.K. Lee, M. Choi [et al.] // *Chem. Int. Ed. Engl.* – 2014. – V. 53. – P. 2398-2401.

70. Solvothermal Synthesis and Characterization of Chalcopyrite CuInSe<sub>2</sub> Nanoparticles / H. Chen, S.M. Yu, D.W. Shin, J.B. Yoo // *Nanoscale Research Letters*. – 2009. – V. 5. – P. 217-223.

71. Pierson H.O. Handbook of Chemical Vapor Deposition / H.O. Pierson. – 2nd Edition: Principles. Technology and Applications. – New York: William Andrew, –1999. – 506 p. – ISBN 978-0-8155-1432-9.

72. Hampden-Smith M.J. Chemical vapor deposition of metals: Part 1. An overview of CVD processes / M.J. Hampden-Smith, T.T. Kodas // *Chem. Vap. Depos.* – 1995. – V. 1. – P. 8-23.

73. Klosek S. Visible Light Driven V-Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalyst and Its Photooxidation of Ethanol / S. Klosek, D. Raftery // *J. Phys. Chem. B*. – 2001. – V. 105. – Is. 14. – P. 2815-2819.

74. Synthesis and characterization of a mixed phase of anatase TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>(B) by low pressure chemical vapour deposition (LPCVD) for high photocatalytic activity / Y. Chimupala, G. Hyett, R. Simpson, R. Brydson // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2014. – V. 522. – P. 012074.

75. Improved photocatalytic activity of Sn<sup>4+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanoparticulate films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition / Y. Cao, W. Yang, W. Zhang [et al.] // *New J. Chem.* – 2004. – V. 28. – P. 218-222.
76. Carp O. Photoinduced reactivity of titanium dioxide / O. Carp, C.L. Huismanb, A. Rellerb // *Prog. Solid State Chem.* – 2004. – V. 32. – Is. 1-2. – P. 33-177.
77. Rao C.N.R. *Nanocrystals: Synthesis. Properties and Applications* / C.N.R. Rao, P.J. Thomas, G.U. Kulkarni. – Berlin: Springer, 2007. – 182 p. – ISBN 978-3-642-08823-0.
78. Homogeneous Precipitation of TiO<sub>2</sub> Ultrafine Powders from Aqueous TiOCl<sub>2</sub> Solution / S.J. Kim, S.D. Park, Y.H. Jeong, S. Park // *Journal American Ceramic Society.* – 1999. – V. 82. – Is. 4. – P. 927-932.
79. Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanocrystals by Nonhydrolytic Solution-Based Reactions / T.J. Trentler, T. E. Denler, J. F. Bertone, A. Agrawal // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121. – Is. 7. – P. 1613-1614.
80. Thermal Behavior and Phase Transformation of TiO<sub>2</sub> Nanocrystallites Prepared by a Coprecipitation Route / S.W. Yeh, Y.L. Chen, C.S. Hsi [et al.] // *Metall. Mater. Trans. A.* – 2014. – V. 45. – P. 261-268.
81. Reuter H. Sol–gel processes / H. Reuter // *Advanced Materials.* – 1991. – V. 3. – P. 258-259.
82. Ebelmen M. Chimie sur une production artificielle de silice diaphane / M. Ebelmen // *Comptes Rendus Acad. Sci.* – 1845. – V.21. – P. 502-505.
83. Graham T. On the Properties of Silicic Acid and other Analogous Colloidal Substances / T. Graham // *J. Chem. Soc.* – 1864. – V. 17. – P. 335-341.
84. Liesegang R.E. Liesegang Photogr / R.E. Liesegang // *Arch.* – 1896. – V. 21. – P. 221-226.
85. Roy R. Investigations under hydrothermal conditions / R. Roy, O.F. Tuttle // *Phys. Chem. Earth.* – 1856. – V. 1. – P. 138-180.
86. Hench L.L. The sol-gel process / L.L. Hench, J.K. West // *Chem. Rev.* – 1990. – V. 90. – Is. 1. – P. 33-72.

87. Fabrication of tapered. conical-shaped titania nanotubes / G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose [et al.] // *Journal of Materials Research*. – 2003. – V. 18. – P. 2588-2593.
88. Anodization of Ti Thin Film Deposited on ITO / A.Z. Sadek, H. Zheng, K. Latham [et al.] // *Langmuir*. – 2009. – V. 25. – P. 509-514.
89. Treatment of phenolic wastewater by combined UF and NF/RO processes / X. Sun, C. Wang, Y. Li [et al.] // *Desalination*. – 2015. – V. 355. – P. 68-74.
90. Stability and extraction study of phenolic wastewater treatment by supported liquid membrane using tributyl phosphate and sesame oil as liquid membrane / P. Kazemi, M. Peydayesh, A. Bandegi [et al.] // *Chem. Eng. Res. Des.* – 2014. – V. 92. – P. 375-383.
91. Phenol removal from industrial wastewaters: a short review / S. Mohammadi, A. Kargari, H. Sanaeepur [et al.] // *Desalin Water Treat.* – 2015. – V. 53. – P. 2215-2234.
92. Potential use of polyphenol oxidases (PPO) in the bioremediation of phenolic contaminants containing industrial wastewater / S. Mukherjee, B. Basak, B. Bhunia [et al.] // *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* – 2013. – V. 12. – P. 61-73.
93. Khazaali F. Application of low-pressure reverse osmosis for effective recovery of Bisphenol A from aqueous wastes / F. Khazaali, A. Kargari, M. Rokhsaran // *Desalin Water Treat.* – 2014. – V. 52. – P. 7543-7551.
94. Zhang A. Removal of phenolic endocrine disrupting compounds from waste activated sludge using UV. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation processes / A. Zhang, Y. Li // *Effects of reaction conditions and sludge matrix. Sci Total Environ.* – 2014. – V. 493. – P. 307-323.
95. Exploring potential Environmental applications of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles / A.J. Haider, R.H. AL-Anbari, G.R. Kadhim, C.T. Salame // *Energy Procedia*. – 2017. – V. 119. – P. 332-345.
96. Linsebigler A.L. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles. Mechanisms. and Selected Results / A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates // *Chemical Reviews*. – 1995. – V. 95. – P. 735-758.

97. Al-Rasheed R.A. Water treatment by heterogeneous photocatalysis an overview / R.A. Al-Rasheed // In 4<sup>th</sup> SWCC Acquired experience symposium. – Saudi Arabia: Jeddah, 2005. – P. 1-14.
98. Anatase nanocrystal dispersed thin films via sol-gel process with hot water treatment: effects of polyethylene glycol addition on photocatalytic activities of the films / Y. Kotani, T. Matoda, A. Matsuda [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2001. – V. 11. – P. 2045-2048.
99. Cho S. Solid-phase photocatalytic degradation of PVC-TiO<sub>2</sub> polymer composites / S. Cho, W. Choi // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2001. – V. 143. – P. 221-228.
100. Qian R. Charge carrier trapping, recombination and transfer during TiO<sub>2</sub> photocatalysis: An overview / R. Qian, H. Zong, J. Schneider // *Catalysis Today*. – 2019. – V. 335. – P. 78-90.
101. Ohtani B. Titania Photocatalysts beyond recombination: A critical review / B. Ohtani // *Catalysis*. – 2013. – V. 3. – Is. 4. – P. 942-953.
102. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders FEMS / T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, H. Wake // *Microbiology Letters*. – 1985. – V. 29. – P. 211-214.
103. Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity / H.A. Foster, I.B. Ditta, S. Varghese, A. Steele // *Applied Microbiology and Biotechnology*. – 2011. – V. 90. – P. 1847-1868.
104. Wong M.S. Bactericidal performance of visible-light responsive titania photocatalyst with silver nanostructures / M.S. Wong, D.S. Sun, H.H. Chang // *PLOS ONE*. – 2010. – V. 5. – P. 1-7.
105. Solar photocatalytic disinfection with immobilized TiO<sub>2</sub> at pilot-plant scale. *Water Science and Technology* / C. Sordo, R. Van Grieken, J. Marugan, P. Fernandez-Ibanez // *A Journal of the International Association on Water Pollution Research*. – 2010. – V. 62. – P. 507-512.

106. Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis / Z. Huang, P.C. Maness, D.M. Blake [et al.] // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2000. – V. 130. – P. 163-170.

107. Amor C. Combined treatment of olive mill wastewater by Fenton's reagent and anaerobic biological process / C. Amor, M.S. Lucas, J. Garcia, J.R. Dominguez // *J. Environ. Sci. Health*. – 2015. – V. 50. – P. 161-168.

108. Treatment of olive mill wastewater using physico-chemical and Fenton processes / M. Madani, M. Aliabadi, B. Nasernejad [et al.] // *Desalin Water Treat.* – 2015. – V. 53. – P. 2031-2040.

109. Intensified-Fenton process for the treatment of phenol aqueous solutions / M.I. Pariente, R. Molina, J.A. Melero [et al.] // *Water Sci Technol.* – 2015. – V. 71. – P. 359-365.

110. Kuan C.C. Fenton-like oxidation of 4-chlorophenol: homogeneous or heterogeneous? / C.C. Kuan, S.Y. Chang, S.L.M. Schroeder // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2015. – V. 54. – P. 8122-8129.

111. Evaluation of efficacy of advanced oxidation processes Fenton. Fenton-like and photo-Fenton for removal of phenol from aqueous solutions / M.R. Mofrad, M.E. Nezhad, H. Akbari [et al.] // *J. Chem. Soc. Pak.* – 2015. – V. 37. – P. 266-271.

112. Photo-Fenton oxidation of phenol over a Cu-doped Fe-pillared clay / H.B. Hadjltaief, M.B. Zina, M.E. Galvez, P.D. Costa // *Comptes Rendus Chimie*. – 2015. – V. 18. – Is.10. – P. 1161-1169.

113. Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment «Chapter 4 Fenton and Photo-Fenton Processes» / R. Ameta, A.K. Chohadia, A. Jain, B. Pinki // *Emerging Green Chemical Technology*. – 2018. – P. 49-87.

114. Kuosa M. Ozonation of p-nitrophenol at different pH values of water and the influence of radicals at acidic conditions / M. Kuosa, J. Kallas, A. Hakkinen // *J. Environ Chem Eng.* – 2015. – V. 3. – P. 325-332.

115. Felis E. Nonylphenols degradation by means of UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> and UV/O<sub>3</sub> / E. Felis, K. Miksch // *Water. Sci. Technol.* – V. 71. – P. 446-453.

116. Morphology and optical properties of spatially-ordered copper- and fluorine-doped titanium-dioxide films / A.N. Morozov, Thant Zin Phyо, A.S. Vasil'ev [et al.] // *Glass and Ceramics* – 2020. – V. 77. – Is. 5 – 6. – P. 36-41.

117. Synthesis and Photocatalytic Properties of Spatially Ordered Nanostructured Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> Composite Films / A.N. Morozov, Thant Zin Phyо, A.V. Denisenko, A.Yu. Kryukov // *Petroleum Chemistry* – 2021. – V. 61. – Is. 8 – P. 951-958.

118. Morozov A.N. Photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution by using highly ordered titania nanotube films / A.N. Morozov, Thant Zin Phyо, I.A. Pochitalkina // *Theoretical and Applied Ecology*. – 2022. – Is. 4. – P. 59-66.

119. Морозов А.Н. Исследование фотокаталитической активности высокоупорядоченных покрытий из нанотрубок TiO<sub>2</sub> в процессах гетерогенного фото-Фентона / А.Н. Морозов, Тхант Зин Пью, И.А. Почиталкина // *Химическая промышленность сегодня*. – 2022. – № 6. – С. 64-69.

120. Тхант Зин Пью. Легированные ионами меди нанотрубки диоксида титана / Тхант Зин Пью, А.Н. Морозов, А.И. Михайличенко // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2019. – Т. 33. – № 8 (218). – С. 45-47.

121. Тхант Зин Пью. Получение композитных покрытий с пространственно упорядоченной наноструктурой на основе диоксида титана. легированного медью / Тхант Зин Пью, А.Н. Морозов // XVI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов". – Москва, 2019. – С. 321-323.

122. Тхант Зин Пью. Деструкция фенола в фотокаталитических системах на основе нанотрубок диоксида титана / Тхант Зин Пью, А.Н. Морозов // *Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды*. – Чебоксары, 2020. – С. 23.

123. Тхант Зин Пью. Самоорганизующиеся наноразмерные пленки на основе нанотрубок диоксида титана. допированного медью / Тхант Зин Пью, А.С. Васильев, А.Н. Морозов // *Химия и химическая технология в XXI веке*. – Томск, 2020. – С. 134-135.

124. Тхант Зин Пью. Текстурные и оптические свойства пленок диоксида титана, допированного медью и фтором / Тхант Зин Пью, А.Н. Морозов // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 34. – № 4 (227). – С. 97-99.

125. Morozov A. N. Optical properties of Cu:F-doped TiO<sub>2</sub> nanotube array films / A.N. Morozov, A.S. Vasil'ev, Thant Zin Phyoo, I.A. Pochitalkina // 2020 International Conference Laser Optics. – Saint Petersburg, 2020. – P. 1-1.

126. Тхант Зин Пью. Влияние условий сольвотермального синтеза на морфологию и состав композитных пленок Cu-TiO<sub>2</sub> / Тхант Зин Пью // XVII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов". – Москва, 2020. – С. 287-289.

127. Морозов А.Н. Получение гетероструктурных фотокатализаторов Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> с пространственно упорядоченной наноструктурой / А.Н. Морозов, Тхант Зин Пью // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35. – № 6 (241). – С. 72-74.

128. Тхант Зин Пью. Фотокаталитическая деструкция азорубина / Тхант Зин Пью, А.Н. Морозов, А.С. Васильев // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36. – № 4 (253). – С. 86-87.

129. Морозов, А.Н. Синтез и каталитические свойства наноструктурированных покрытий диоксида титана 05.17.01 «Технология неорганических веществ»: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Морозов Александр Николаевич; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2014. – 161 с.

130. Денисенко, А.В. Синтез наноструктурированных материалов на основе диоксида титана и меди для каталитических процессов 05.17.01 «Технология неорганических веществ»: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Денисенко Андрей Викторович; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2020. – 180 с.

131. Influence of electrolyte composition on morphology of titanium dioxide films obtained by titanium anodization in a circulated mixing cell / A.N. Morozov, A.V.

Denisenko, A.I. Mihaylichenko [et al.] // *Nanotechnologies in Russia*. – 2019. – V. 14. – Is. 9 – 10. – P. 444-450.

132. Морозов А.Н. Исследование влияния геометрических размеров нанотрубок  $\text{TiO}_2$  на их фотокаталитическую активность / А.Н. Морозов, А.И. Михайличенко // *Химическая промышленность сегодня*. – 2013. – № 10. – С. 3-9.

133. Колесник, И.В. Мезопористые материалы на основе диоксида титана 02.00.21 «Химия твердого тела»: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Колесник Ирина Валерьевна; Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. – Москва, 2010. – 154 с.

134. Рабинович В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин; под ред. А.А. Потехина и А.И. Ефимова. - Ленинград: Химия. 1991. – 432 с.

135. A Highly Efficient  $\text{TiO}_2$ -based Microreactor for Photocatalytic Applications / M. Krivec, K. Zagar, L. Suhadolnik [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2013. – V. 5. – Is. 18. – P. 9088-9094.

136. Microwave-assisted polyol synthesis of Cu nanoparticles / M. Blosi, S. Albonetti, M. Dondi [et al.] // *J. Nanopart Res.* – 2011. – Is. 13. – P. 127-138.

137.  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  heterostructure nanotube arrays prepared by an electrodeposition method exhibiting enhanced photocatalytic activity for  $\text{CO}_2$  reduction to methanol / J. Wang, G. Ji, Y. Liu [et al.] // *Catalysis Communications*. – 2014. – V. 46. – Is. 10. – P. 17-21.

138. Fabrication of p/n heterojunctions by electrochemical deposition of  $\text{Cu}_2\text{O}$  onto  $\text{TiO}_2$  nanotubes / L. Assaud, V. Heresanu, M. Hanbucken [et al.] // *Comptes Rendus Chimie*. – 2013. – V. 16. – Is. 1. – P. 89-95.

139. A Facile Method for Preparation of  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2$  NTA Heterojunction with Visible-Photocatalytic Activity / Y. Liao, P. Deng, X. Wang [et al.] // *Nanoscale Research Letters*. – 2018. – Is. 13. – P. 1-8.

140. Enhanced photocatalytic removal of phenol from aqueous solutions using ZnO modified with Ag / V. Vaiano, M. Matarangolo, J.J. Murcia [et. al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – V. 225. – Is. 5. – P. 197-206.

141. Sun B. Role of Platinum Deposited on TiO<sub>2</sub> in Phenol Photocatalytic Oxidation / B. Sun, A.V. Vorontsov, P.G. Smirniotis // *Langmuir*. – 2003. – V. 19. – Is. 8. – P. 3151-3156.

142. Ultrasound-assisted successive ionic layer adsorption and reaction synthesis of Cu<sub>2</sub>O cubes sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for the enhanced photoelectrochemical performance / Q. Wang, C. Sun, Z. Liu [et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 2019. – V. 111. – P. 277-283.

143. A high – efficiency photoelectrochemistry of Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> nanotubes based composite for hydrogen evolution under sunlight / T.N.Q. Trang, L.T.N. Tu, T.V. Man [et al.] // *Composites Part B*. – 2019. – V. 174. – Is. 1. – P. 106969.

144. Kozlov D.V. Photocatalytic Reactors for Air Purification / D.V. Kozlov // 8th European Congress on Catalysis "Europa Cat-VIII". – Turku. Finland, 2007. – P. 17-22.

145. Shi H. ePDF tools. a processing and analysis package of the atomic pair distribution function for electron diffraction / H. Shi, M. Luo, W. Wang [et al.] // *Computer Physics Communications*. – 2019. – V. 238. – P. 295-301.

146. Liquid-like grain boundary complexion and sub-eutectic activated sintering in CuO-doped TiO<sub>2</sub> / J. Nie, J.M. Chan, M. Qin [et al.] // *Acta Materialia*. – 2017. – V. 130. – P. 329-338.

147. Tang M. Effects of Cu doping on the phase transition and photocatalytic activity of anatase/rutile mixed crystal TiO<sub>2</sub> nanocomposites / M. Tang, D. Yang, J. Wang // *Materials Research Express*. – 2021. – V. 8. – Is. 8. – P. 085007.

148. Yoong L. Development of copper-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst for hydrogen production under visible light / L. Yoong, F.K. Chong, B.K. Dutta // *Energy*. – 2009. – V. 34. – P. 1652-1661.

149. Copper-Doped Titanium Dioxide Bronze Nanowires with Superior High Rate Capability for Lithium Ion Batteries / Y. Zhang, Y. Meng, K. Zhu [et al.] // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2016. – V. 8. – Is. 12. – P. 7957-7965.

150. Choudhury B. Defect generation. d-d transition. and band gap reduction in Cu-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles / B. Choudhury, M. Dey, A. Choudhury // *International Nano Letters*. – 2013. – V. 25. – Is. 3. – P. 1-8.

151. Photocatalytic Performance of Cu-doped TiO<sub>2</sub> Nanofibers Treated by the Hydrothermal Synthesis and Air-thermal Treatment / M.C. Wu, P.Y. Wu, T.H. Lin [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2018. – V. 430. – Is. 1. – P. 390-398.

152. Wardman P. Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solution / Wardman P. // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1989. – Is. 18. – P. 1637-1755.

153. Hirakawa T. Photocatalytic reactivity for O<sub>2</sub><sup>•-</sup> and OH<sup>•</sup> radical formation in anatase and rutile TiO<sub>2</sub> suspension as the effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition / T. Hirakawa, K. Yawata, Y. Nosaka // *Applied Catalysis A: General*. – 2007. – V. 325. – P. 105-111.

154. Ruderman G. Hydrogen Bonding of Carboxylic Acids in Aqueous Solutions – UV Spectroscopy. Viscosity. and Molecular Simulation of Acetic Acid / G. Ruderman, E.R. Caffarena, I.G. Mogilner, E.J. Tolosa // *Journal of Solution Chemistry*. – 1998. – V. 27. – Is. 10. – P. 935-948.

155. Kon'kova T.V. Catalytic oxidative degradation of the azorubine dye in wastewater / T.V. Kon'kova, I.S. Belkina, A.D. Stoyanova, V.A. Kolesnikov // *Theoretical and Applied Ecology*. – 2021. – Is. 4. – P. 154-159.

156. Photocatalytic degradation of bisphenol A using Ti-substituted hydroxyapatite / Q. Li, X. Feng, X. Zhang [et al.] // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2014. – V. 35. – P. 90-98.