

**МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ АКАДЕМИКА С. П. КОРОЛЕВА»**

На правах рукописи

Шмелев Александр Александрович

**АДСОРБЦИОННЫЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ДИОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ
МЕТАЛЛАМИ**

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

Доктор химических наук, профессор

Буланова Анджела Владимировна

Самара, 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	10
1.1. Фотокатализаторы для очистки водных сред от токсикантов	10
1.2. Оксид титана, как фотокатализатор	17
1.2.1. Оптические и фотокаталитические свойства диоксида титана	17
1.2.2. Способы получения диоксида титана	20
1.2.3. Применение фотокаталитических свойств TiO_2	26
1.3. Основные загрязнители водных объектов	28
1.4. Допирование диоксида титана	34
1.4.1. Допирование неметаллами	36
1.4.2. Допирование металлами	45
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	56
2.1. Реагенты и оборудование.....	56
2.2. Методика получения диоксида титана, допированного редкоземельными металлами	57
2.3. Физико-химические исследования образцов диоксида титана, допированных редкоземельными металлами	59
2.4. Методика изучения адсорбционных свойств полученных образцов диоксида титана	60
2.5. Методика изучения фотокаталитических свойств	61
Глава 3. ТЕКСТУРНЫЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ	64
3.1. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).....	64
3.2. Низкотемпературная адсорбция-десорбция азота	66
3.3. Спектрофотометрия диффузного отражения в УФ и видимой областях 72	
3.4. Изучение структуры образцов диоксида титана, допированных лантаном, диспрозием и тербием	77
Глава 4. ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ НА ОБРАЗЦАХ МЕЗОПОРИСТОГО ДИОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО ЛАНТАНОМ, ДИСПРОЗИЕМ И ТЕРБИЕМ	84

Глава 5. ИЗУЧЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ДИОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО ЛАНТАНОМ, ДИСПРОЗИЕМ И ТЕРБИЕМ	90
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	100
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	102

Введение

Актуальность темы исследования:

Интерес к диоксиду титана (TiO_2) остается высоким в течение долгого времени, поскольку он обладает рядом полезных для носителей и адсорбентов свойств, таких как, широкая доступность, низкая стоимость и токсичность, большая площадь удельной поверхности, высокая химическая и фотохимическая стойкость, высокая фотокаталитическая активность. В настоящее время материалы на основе TiO_2 широко применяются в качестве адсорбентов и фотокатализаторов для решения экологических проблем. На поверхности диоксида титана окисляются до углекислого газа и воды многие органические соединения, происходит фотолиз воды, при определенных условиях углекислый газ может восстанавливаться до алканов. Фотокатализ на TiO_2 является перспективным и недорогим методом очистки воздуха и воды от большого количества органических загрязнителей, таких как, синтетические красители, медицинские препараты и продукты нефтеперерабатывающей промышленности.

Преимуществами фотокатализа над другими процессами очистки воды, являются его дешевизна и экологичность. Использование фотокатализа в качестве метода очистки водных объектов от органических загрязнителей требует минимального оборудования и может широко применяться. Фотокаталитические свойства диоксида титана проявляются в ультрафиолетовой области (диоксид титана поглощает свет при длине волны менее 400 нм), в видимой области он практически не поглощает, что ограничивает его применение в качестве фотокатализатора.

Одним из способов увеличения спектра поглощения диоксида титана и смещения его в область видимого излучения является модифицирование и допирование чистого TiO_2 металлами и неметаллами. В качестве допантов могут быть использованы катионы благородных, переходных и

редкоземельных металлов. Это приводит к образованию дополнительных уровней в запрещенной зоне TiO_2 , что приводит к расширению спектра поглощения. Таким образом, допирование увеличивает фотокаталитическую активность диоксида титана, за счет расширения его спектра поглощения и повышения квантовой эффективности, которая, в свою очередь, увеличивается за счет понижения степени рекомбинации электронов и дырок.

Эти исследования актуальны, поскольку в настоящее время большое внимание экологов проявляется к чистоте водных объектов, в частности, чистоте сточных вод промышленных предприятий.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания по гранту № FSSS-2020-0016.

Целью работы являлось физико-химическое обоснование адсорбционных и каталитических свойств диоксида титана, допированного редкоземельными металлами, в области видимого света для окисления метилового оранжевого, ализаринового красного С, м- и о-ксилолов, содержащихся в водных средах.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Разработать методы синтеза мезопористых TiO_2 и допирование их лантаном, диспрозием и тербием.
2. Изучить текстурные и морфологические свойства синтезированных материалов.
3. Изучить адсорбционные свойства по отношению к метиловому оранжевому и ализариновому красному С, бензолу, м- и о-ксилолам полученных материалов.
4. Изучить фотокаталитические свойства полученных материалов в реакциях окисления метилового оранжевого, ализаринового красного С, м- и о-ксилолов.

5. Выявить влияние металла-допанта на фотокаталитическую активность полученных катализаторов.

Научная новизна:

1. Разработаны методы синтеза мезопористого диоксида титана и допирование его редкоземельными элементами - лантаном, диспрозием и тербием.

2. Исследованы текстурные и морфологические характеристики синтезированных мезопористых TiO_2 и TiO_2 , допированных лантаном, диспрозием и тербием.

3. Изучена адсорбция метилового оранжевого, ализаринового красного С, бензола, м- и о-ксилолов на мезопористом недопированном и допированном диспрозием, лантаном и тербием TiO_2 .

4. Исследованы фотокаталитические свойства образцов мезопористого диоксида титана, допированного лантаном, диспрозием и тербием в реакции фотоокисления метилового оранжевого, ализаринового красного С, м- и о-ксилолов.

5. Определено влияние количества металла-допанта, содержащегося на поверхности катализатора, на эффективность процессов адсорбции и фотокатализа.

Теоретическая и практическая значимость работы:

Результаты работы вносят вклад в развитие физической химии поверхностных и сорбционных явлений и фотокатализа. Разработанные фотокатализаторы на основе TiO_2 могут применяться для очистки водных объектов от ароматических углеводородов и красителей в видимой области света.

Методология и методы исследования: в работе использованы методы рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), рентгенофазового анализа (РФА), спектроскопии диффузного отражения, низкотемпературной

адсорбции - десорбции азота, сканирующей электронной микроскопии, спектрофотометрии.

Основными научными результатами и положениями, которые автор выносит на защиту, являются:

1. Разработана методика синтеза мезопористого TiO_2 , а также методика его допирования лантаном, диспрозием и тербием;
2. Результаты исследования морфологии и текстурных характеристик мезопористого TiO_2 и TiO_2 , допированного лантаном, диспрозием и тербием;
3. Экспериментальные данные изучения адсорбции метилового оранжевого, ализаринового красного С, бензола, м- и о-ксилолов на адсорбентах на основе мезопористого TiO_2 и TiO_2 , допированного лантаном, диспрозием и тербием;
4. Экспериментальные данные о фотокаталитических свойствах полученных материалов на основе недопированного и допированного лантаном, диспрозием и тербием мезопористого диоксида титана, в реакциях фотоокисления метилового оранжевого, ализаринового красного С, м- и о-ксилолов.
5. Выявлено влияние металла-допанта на эффективность процессов фотокатализа.

Основными научными результатами и положениями, которые автор выносит на защиту, являются:

1. Разработанная методика синтеза фотокатализаторов, на основе диоксида титана, допированного лантаном, диспрозием и тербием;
2. Результаты исследования морфологии и текстурных характеристик мезопористых материалов, на основе диоксида титана, допированного лантаном, диспрозием и тербием;
3. Экспериментальные данные изучения адсорбции метилового оранжевого, ализаринового красного С, бензола, м- и о-ксилолов на

адсорбентах на основе мезопористого диоксида титана, допированного лантаном, диспрозием и тербием;

4. Экспериментальные данные о фотокаталитических свойствах полученных материалов на основе мезопористого диоксида титана, допированного лантаном, диспрозием и тербием в реакциях фотоокисления метилового оранжевого, ализаринового красного С, м- и о-ксилолов.

5. Выводы о влиянии металла-допанта на эффективность процессов адсорбции и фотокатализа.

Степень достоверности результатов:

Достоверность результатов обеспечена использованием комплекса обоснованных и широко используемых физико-химических методов (низкотемпературной адсорбции - десорбции азота, сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, рентгеноструктурного микроанализа, спектроскопии диффузного отражения, спектрофотометрии) на сертифицированном оборудовании, статистической обработкой и высокой воспроизводимостью полученных экспериментальных данных.

Апробация результатов:

Основные результаты диссертационной работы, ее выводы и положения доложены на Всероссийской научно-практической конференции «Инновации и "зеленые" технологии» (г. Тольятти 2019 г); Всероссийском симпозиуме с международным участием "Кинетика и динамика обменных процессов" Фундаментальные проблемы Separation Science (г. Москва, 2019 г); Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике» (г. Пермь, 2019 г); Международной научной и практической конференции: «Challenges in Science of Nowadays» (США, 2020); Всероссийской конференции с международным участием «Устойчивое развитие, эко-инновации и «зеленые» экономика и технологии» (Самара, 2021); Международной школе-конференции «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level» (Новосибирск, 2021); Всероссийском симпозиуме и школе-конференции молодых ученых «Физико-химические методы в

междисциплинарных экологических исследованиях» (Севастополь, 2021); Всероссийской научной конференции с международным участием «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Костромская область, 2021).

Опубликование результатов работы:

Материалы диссертации опубликованы в 10 научных трудах, в том числе 3-х статьях в журналах, включенных в Перечень ВАК, и входящих в базы цитирования Scopus, а также в 7 тезисах докладов на конференциях различного уровня.

Личный вклад автора.

В диссертации представлены результаты исследований, выполненных лично автором. Личный вклад автора заключается в проведении обзора литературы, постановке задач, в проведении экспериментальных исследований на базе Самарского государственного исследовательского университета имени академика С.П. Королева, обработке, систематизации и обобщении полученных результатов. Обсуждение результатов работы проводилось совместно с научным руководителем А.В. Булановой и доцентом кафедры физической химии и хроматографии Р.В. Шафигулиным.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 159 источников. Материал диссертации изложен на 121 странице машинописного текста, содержит 59 рисунков и 10 таблиц.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н., профессору Булановой Анджеле Владимировне за помощь и поддержку в процессе выполнения и написания диссертационной работы, к.х.н., доценту Шафигулину Роману Владимировичу за плодотворные дискуссии по поводу полученных данных и ценные советы в проведении эксперимента.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Фотокатализаторы для очистки водных сред от токсикантов

Фотокатализаторы чаще всего представляют собой оксиды металлов, которые поглощают свет при солнечном воздействии, и их часто называют фотокатализаторами - полупроводниками. Полупроводниковые фотокатализаторы имеют подходящую ширину запрещенной зоны и высокую эффективность фотодеградации для различных загрязнителей сточных вод [1].

Фотокатализаторы должны обладать определенными характеристиками, такими как подходящая ширина запрещенной зоны, устойчивость к фотокоррозии, нетоксичность, низкая стоимость и физические характеристики, которые позволяют им действовать как катализаторы.

Многие материалы, такие как TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CdS , MoS_2 , Fe_2O_3 , WO_3 и их многочисленные комбинации, были исследованы в качестве фотокатализаторов разложения различных органических и неорганических загрязнителей. Одним из главных параметров фотокатализаторов является ширина запрещенной зоны – это энергия, необходимая для разделения пары электрон – дырка. Для каждого из фотокатализаторов будет активен свет, содержащий кванты с энергией выше ширины запрещенной зоны. Ширина запрещенной зоны некоторых полупроводников, используемых в фотокатализе, представлены в таблице 1.

Наибольшее число исследований, посвященных фотокаталитической детоксикации сточных вод, проводили с TiO_2 в виде наночастиц, находящихся в водной взвеси в загрязненной воде. Это можно объяснить тем, что TiO_2 обладает почти всеми характеристиками идеального фотокаталитического материала [3].

Таблица 1. Энергии запрещенных зон некоторых полупроводников, используемых в фотокаталитических процессах [2].

Фотокатализатор	Ширина запрещенной зоны (эВ)	Фотокатализатор	Ширина запрещенной зоны (эВ)
Si	1,1	TiO ₂ (рутил)	3,0
WSe ₂	1,2	Fe ₂ O ₃	3,1
α -Fe ₂ O ₃	2,2	ZnO	3,2
CdS	2,4	TiO ₂ (анатаз)	3,2
V ₂ O ₅	2,7	SrTiO ₃	3,4
WO ₃	2,8	SnO ₂	3,5
SiC	3,0	ZnS	3,7

Также для фотокаталитической очистки сточных вод применялись наночастицы ZnO. Оксид цинка широко изучался для фотокаталитических применений, его преимуществами являются относительно высокая фотокаталитическая активность, простота производственного процесса, низкая стоимость и экологичность [4]. Однако в качестве важных недостатков следует указать возможную фотокоррозию ZnO [5] и фоторастворение цинка в процессе фотокаталитической обработки сточных вод, что является одним из факторов, приводящих к повышению их токсичности [6]. Таким образом, повышенная токсичность наблюдалась при обнаружении самых высоких концентраций Zn²⁺ в воде после проведения фотокаталитического эксперимента [6]. По сравнению с ZnO, при работе с TiO₂ растворение Ti⁴⁺ в аналогичных сточных водах оказалось в три раза ниже по сравнению с растворением Zn²⁺. Эти результаты согласуются с исследованиями, показавшими, что растворение металла из металлосодержащих наночастиц может играть ключевую роль в повышении их токсичности [7, 8]. Также было показано, что TiO₂ более эффективен для снижения токсичности сточных вод текстильных предприятий, чем ZnO [9].

Для снижения токсичности сточных вод, были проведены исследования с новыми фотокатализаторами, такими как TiO_2 , модифицированный гидротальцитом и оксидом железа [10], полипиррол [11], Nb_2O_5 [9], Fe_2O_3 [12], графитовый нитрид углерода [13].

CdS в качестве фотокатализатора привлек большое внимание из-за его относительно узкой ширины запрещенной зоны и превосходных фотохимических свойств. Исследования показали, что фотокатализаторы на основе CdS обладают превосходными фотокаталитическими характеристиками с точки зрения производства солнечного топлива и очистки окружающей среды. Он может использоваться для фотокаталитического производства водорода, восстановления CO_2 до углеводородного топлива и разложения загрязняющих веществ. В качестве высокоактивных фотокаталитических материалов CdS и катализаторы на основе CdS широко изучались в фотокаталитической очистке загрязнителей окружающей среды, прежде всего, в удалении красителей из сточных вод и очистке воздуха. Актуальным направлением является объединение CdS с другими фотокатализаторами для формирования высокоэффективных и стабильных фотокатализаторов [14].

Тем не менее, кадмий является тяжелым металлом, а загрязнение тяжелыми металлами считается ведущим источником загрязнения окружающей среды. Загрязнение тяжелыми металлами вызывает растущую озабоченность в развивающихся странах. Рост промышленной активности привел к увеличению загрязнения тяжелыми металлами рек, озер и других источников воды в развивающихся странах. Загрязнение грунтовых вод тяжелыми металлами представляет серьезную угрозу для здоровья человека и водной экосистемы. Традиционные технологии очистки сточных вод от тяжелых металлов обычно являются дорогостоящими, трудоемкими, разрушительными для окружающей среды и в большинстве случаев неэффективными. Помимо этого, обычные методы удаления тяжелых металлов из источников воды, включая мембранную фильтрацию, адсорбцию

активированным углем и электрокоагуляцию, неприменимы для развивающихся стран [15, 16].

Тяжелые металлы в окружающей среде распространены повсеместно и не поддаются биологическому разложению, они могут представлять серьезную опасность для здоровья человека и иметь серьезные экологические последствия в результате биоаккумуляции в пищевой цепи. Кадмий является одним из наиболее распространенных и вредных тяжелых металлов в окружающей среде в результате естественных процессов и антропогенной деятельности, такой как индустриализация (например, добыча полезных ископаемых, плавка и т. д.) и интенсификация сельского хозяйства (например, удобрения, пестициды и т. д.) [17].

Также перспективными фотокатализаторами являются композиты на основе WSe_2 . В последнее время двумерные полупроводники на основе дихалькогенидов переходных металлов привлекли значительное внимание в качестве фотокатализаторов из-за их низкой стоимости и превосходной фотокаталитической активности. В частности, WSe_2 является потенциальным фотокатализатором для очистки воды при работе в видимой области спектра за счет его электронных свойств и низкой ширины запрещенной зоны 1,2 эВ. Однако фотокаталитическая активность чистого WSe_2 ограничена его низкой эффективностью поглощения света, низкой адсорбционной способностью и высокой скоростью рекомбинации фотоэлектронно-дырочных пар [18].

Среди фотокатализаторов хорошую активность показывает оксид железа (Fe_2O_3). Благодаря своей узкой запрещенной зоне он хорошо поглощает видимый свет. Для повышения фотокаталитической эффективности Fe_2O_3 использовали различные методы. Самым оптимальным методом является допирование переходными металлами. Многие переходные металлы, такие как платина, никель, кобальт, улучшали фотокаталитическую активность оксида железа [19].

V_2O_5 находит широкое применение в производстве литий-ионных батарей, детекторов газа, ускорителей окисления, электрохимических

емкостей и электрохромных устройств. Еще одной потенциальной областью его применения может являться очистка окружающей среды от различных загрязнителей за счет его фотокаталитических свойств. V_2O_5 в виде порошка имеет многообещающую перспективу для разложения ацетона, метиленового синего, углеводов и других органических веществ. Тем не менее, неадекватность отклика на видимое излучение и пониженный квантовый выход ограничивают практическое применение V_2O_5 в качестве высокоэффективного фотокатализатора, несмотря на относительно узкую ширину запрещенной зоны (2,7 эВ) [20].

Эффективным фотокатализатором, поглощающим видимый свет, является триоксид вольфрама (WO_3). WO_3 является перспективным из-за его нетоксичной природы, умеренной стоимости, устойчивости к коррозии наряду с небольшими колебаниями ширины запрещенной зоны, варьирующейся от 2,4 до 2,8 эВ, что позволяет ему работать в видимой области солнечного спектра [21].

В качестве фотокатализатора также изучали SnO_2 из-за его химической стабильности, экологичности и превосходных оптических, физических и химических свойств. Однако наноматериалы SnO_2 имеют ограничения, такие как широкая запрещенная зона и невозможность работы в условиях видимого света. Для увеличения фотокаталитической активности SnO_2 в области видимого света применяли такие методы, как модификация поверхности, допирование металлами и неметаллами и комбинирования с другими оксидами металлов или другими материалами на основе углерода [22-24]. Как правило, допирование неметаллами (C, B, I, F и P) вносит структурные дефекты, которые изменяют ширину запрещенной зоны оксида металла, что приводит к высокому поглощению видимого света. Это, в свою очередь, вызывает усиленное разделение фотоиндуцированных носителей заряда и приводит к увеличению количества активных центров, что приводит к улучшению фотокаталитических характеристик [25].

Простые оксиды типа перовскита с общей формулой ABO_3 , где А — щелочноземельный металл, а В — переходный металл, получили широкое технологическое применение, в том числе в каталитических и фотокаталитических процессах. Среди них титанатные перовскиты $ATiO_3$ (А = Са, Sr, Ва и др.) — полупроводниковые материалы с широкой запрещенной зоной и превосходными электронными, оптическими, магнитными и фотокаталитическими свойствами. Они представляют собой перспективные материалы для фотокаталитических процессов благодаря своей устойчивости к фотокоррозии и высокой физико-химической стабильности. $SrTiO_3$ является одним из наиболее многообещающих простых титанатных перовскитов для фотокаталитических применений. Это полупроводник n-типа с непрямой запрещенной зоной 3,1–3,7 эВ, в зависимости от кристаллической структуры и морфологии. Тем не менее, эта ширина запрещенной зоны делает $SrTiO_3$ эффективным фотокатализатором только в УФ-свете. Для увеличения поглощения в спектре видимого света необходимо допировать $SrTiO_3$ переходным металлом в позиции Ti, в качестве допантов могут выступать Mn, Ru, Cr, Rh, Ru и Ir. Однако использование редких или драгоценных металлов, также имеет ряд недостатков [26].

Несмотря на достаточно высокую эффективность фотокатализаторов, используемых в виде дисперсного порошка, этап отделения фотокатализатора от воды для дальнейшего повторного использования в настоящее время является одним из основных ограничений применения фотокатализа на практике [27, 28]. Еще одна проблема – потеря эффективности фотокатализатора при его повторном использовании (дезактивации). Деактивация фотокатализатора может быть обратимой и необратимой. Вероятной причиной может являться образование поверхностных частиц, обладающих более высокой адсорбционной способностью, чем реагенты. Деактивации фотокатализатора обычно не наблюдается при проведении экспериментов с модельными загрязнителями в воде [29, 30]. Однако в более сложной водной матрице, в присутствии солей

(например, коагулянтов) происходит дезактивация фотокатализатора. Например, Арканджо и соавторы пять раз повторно использовали нанотрубки Fe/TiO₂ для очистки сточных вод текстильной промышленности и наблюдали около 17% потери эффективности [10]. Лима и соавторы сообщили о 67%-ой дезактивации полипиррола после шести циклов обеззараживания текстильных сточных вод. Тем не менее, когда фотокатализатор после реакции промывали раствором HCl, потеря эффективности была значительно меньше и составляла около 16% [11]. Для регенерации фотокатализаторов, используемых для сточных вод можно применять такие методы, как термическая регенерация [3], щелочная обработка (NaOH и NH₄OH) [31], воздействие УФ-излучения в водной среде или воздухе [32], окисление побочных продуктов, связанных с поверхностью H₂O₂/УФ [31].

Миранда-Гарсия и соавторы сравнили термический, щелочной и H₂O₂/УФ подходы к регенерации TiO₂. Сообщалось, что термическая обработка и обработка H₂O₂/УФ более эффективны. Интересно, что после регенерации NaOH частично удалялся сам фотокатализатор TiO₂, что приводило к снижению эффективности процесса [31]. Помимо технических проблем, связанных с разделением и повторным использованием фотокатализаторов, следует упомянуть возможные риски для водных организмов из-за попадания в воду некоторых наночастиц. Когда наночастицы фотокатализатора попадают в водную среду, их дальнейшая судьба сильно зависит от pH, качества и количества растворенного органического вещества, их поверхностных свойств, растворенных и взвешенных неорганических соединений [33]. Существуют исследования, посвященные оценке влияния фотокаталитических наноматериалов на водные организмы. Сообщалось о летальной токсичности *Chironomus riparius* (организм, широко используемый для оценки токсичности отложений), вследствие воздействия наночастиц Fe₂O₃, используемых для очистки сточных вод предприятия по производству оливкового масла и крафт-

целлюлозы [12]. При этом, токсичность зависела не только от типа наночастиц, но и от типа загрязнений, адсорбированных на их поверхности [34, 35].

1.2. Оксид титана, как фотокатализатор

1.2.1. Оптические и фотокаталитические свойства диоксида титана

TiO₂ существует в природе в виде трех модификаций: анатаз, брукит и рутил, характеристики которых приведены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики кристаллической структуры TiO₂ [36, 37].

Параметр	Рутил	Анатаз	Брукит
Тип сингонии	Тетрагональная	Тетрагональная	Ромбическая
Параметры элементарной решетки, Å	a=4,584 b=4,584 c=2,953	a=3,758 b=3,758 c=9,514	a=9,166 b=5,436 c=5,135
Пространственная группа	P42/mnm	I41/amd	Pbca
Число формульных единиц в ячейке	2	4	8
Плотность (г/см ³)	4,2	3,9	4,0
Твердость (по Моосу)	7,0-7,5	5,5-6,0	5,5-6,0
Ширина запрещенной зоны, эВ	3,02	3,23	3,14
Ti-O длина связи (Å)	1,95(×4)-1,98(×2)	1,94(×4)-1,96(×2)	1,84-2,03
O-O длина связи (Å)	2,43	2,43	2,49
O-Ti-O величина угла (градус)	81,2-90,0	77,7-92,6	77,0-105,0

Было установлено, что максимальной фотокаталитической активностью обладает диоксид титана анатазной модификации [38]. На рис. 1 показан спектр поглощения TiO_2 .

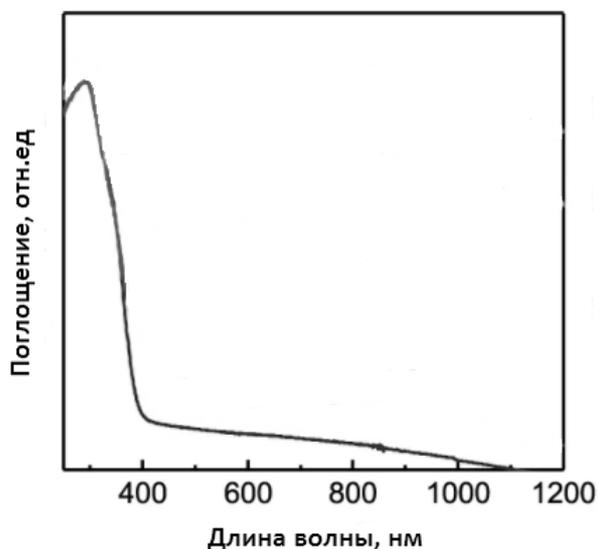


Рис. 1. Спектр поглощения TiO_2 коммерческой марки P25 [39].

Спектр поглощения чистого TiO_2 ограничен ультрафиолетовой частью спектра излучения (< 400 нм). В солнечном спектре доля ультрафиолетового света не превышает 7%, что затрудняет применение диоксида титана в качестве фотокатализатора под действием солнечного излучения [40]. Поэтому, для создания эффективного устройства очистки водных сред от загрязнителей с использованием диоксида титана в конструкцию прибора необходимо включение ультрафиолетовой лампы. Недостатки внедрения ламп очевидны – это необходимость их частой замены, увеличение себестоимости прибора и его обслуживания. Поэтому, одной из перспективных задач фотокатализа является расширение спектра поглощения диоксида титана в видимую область, что позволяет использовать бесплатную и возобновляемую солнечную энергию для осуществления фотокаталитических процессов.

Одним из актуальных методов расширения спектра поглощения является модифицирование образцов диоксида титана с помощью внедрения

в структуру фотокатализатора гетероатомов. В результате область спектра поглощения смещается в видимую область, что позволяет использовать солнечный свет в качестве источника излучения для фотокаталитических методов очистки.

Фотокаталитические свойства диоксида титана заключаются в образовании под действием электромагнитного излучения электрон-дырочных пар в объеме частицы полупроводника, которые при перемещении на поверхность частицы TiO_2 выступают центрами окислительно-восстановительных реакций для адсорбированных веществ. Эти фотогенерированные носители заряда могут мигрировать по поверхности частицы фотокатализатора и задействовать всю его площадь поверхности в химических реакциях. Наличие электрон-дырочных пар может приводить к образованию свободных радикалов, которые могут вступать в реакцию практически с любой органической молекулой.

Полученные таким образом носители заряда способны:

- рекомбинировать с рассеиванием поглощенной энергии в виде тепла (приоритетный путь протекания реакции для чистого TiO_2);
- восстанавливать соединения, являющиеся акцепторами электронов;
- окислять вещества, являющиеся донорами электронов.

Для увеличения активности фотокатализатора необходимо установление преобладания окислительно-восстановительных процессов на поверхности TiO_2 с участием электрон-дырочных пар над процессами рекомбинации.

Фотокаталитическая активность определяется временем жизни носителей заряда сгенерированных в ходе фотовоздействия, и скоростью их переноса по площади поверхности частиц фотокатализатора. В случае если время рекомбинации электрон-дырочной пары очень мало (менее 0,1 нс), то считается, что носители заряда не принимают участия в фотокаталитической реакции. Применительно к диоксиду титана, фотогенерированные носители заряда, образованные на его поверхности, имеют время жизни порядка 250

нс, что говорит об относительно высокой эффективности фотокатализаторов на его основе. Одним из способов увеличения времени жизни носителей заряда на поверхности фотокатализатора является введение гетероатомов или полноценных молекул в структуру TiO_2 , так как при синтезе допированной структуры материала происходит изменение соотношений содержания кристаллических модификаций, различающихся по своей фотокаталитической активности [42].

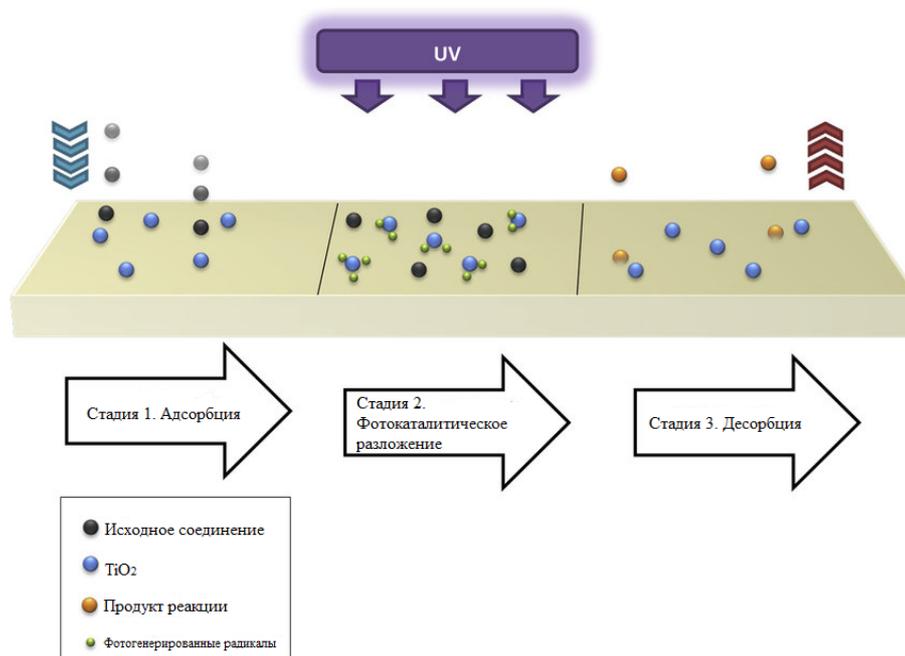


Рис. 2. Принцип реализации фотокаталитических свойств наночастиц диоксида титана на примере реакции фотокаталитического разложения [41].

1.2.2. Способы получения диоксида титана

Для проведения фотокаталитических реакций предпочтительно осуществлять синтез наночастиц TiO_2 , поскольку они отличаются высокой энергией поверхности, повышенной удельной площадью поверхности, а также высокой долей поверхностных атомов, что значительно увеличивает фотокаталитическую эффективность материала. Еще одним преимуществом

наночастиц над микрочастицами фотокатализаторов является бóльшая вероятность выхода зарядов на его поверхность [43].

Глубина проникновения электромагнитного излучения с низкой длиной волны сильно ограничена и составляет около 100 нм. Поэтому наибольший вклад в фотокаталитический процесс вносят атомы, находящиеся в приповерхностном слое. Таким образом, уменьшение синтезируемых частиц до наноразмеров позволяет вести поглощение излучения бóльшим объемом частицы [44].

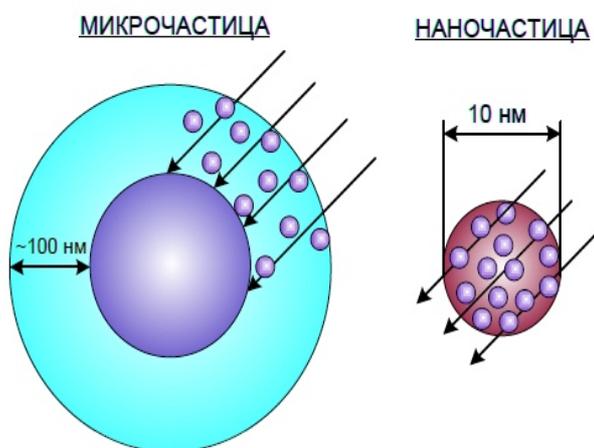


Рис. 3. Схема светопоглощения микро- и наночастицами диоксида титана [44].

Существует множество методов приготовления наноструктурированного диоксида титана, такие как: гидротермальный [45], сольвотермический [46], золь-гель [47], химическое осаждение из паровой фазы (CVD) [48], электроосаждение [49], сонохимический и микроволновой метод [50].

Наночастицы диоксида титана могут быть получены в автоклаве высокотемпературным гидролизом прекурсоров при гидротермальной обработке. Сольвотермический метод отличается от гидротермального только тем, что в методе используется неводный растворитель. Химическое осаждение из паровой фазы (Chemical vapour deposition (CVD)) заключается в получении порошков или тонких пленок при проведении

высокотемпературных химических реакций разложения или взаимодействия газообразных прекурсоров. Сонохимический метод заключается в применении ультразвука в процессе синтеза наночастиц диоксида титана. Микроволновой метод – это обработка образца диэлектрика высокочастотным (от 900 до 245 МГц) электромагнитным излучением.

В настоящей работе будет рассмотрен метод золь-гель синтеза, заключающийся в протекании реакций гидролиза, оляции и оксоляции и сопровождающийся переходом гомогенного раствора в золь, а затем в гель с образованием пространственной сетки [51].

За счет своей специфики золь-гель метод обладает некоторыми преимуществами:

1. Высокая чистота получаемых образцов и материалов.
2. Проведение процесса без использования повышенных температур.
3. Возможность широкого варьирования свойств получаемых материалов.

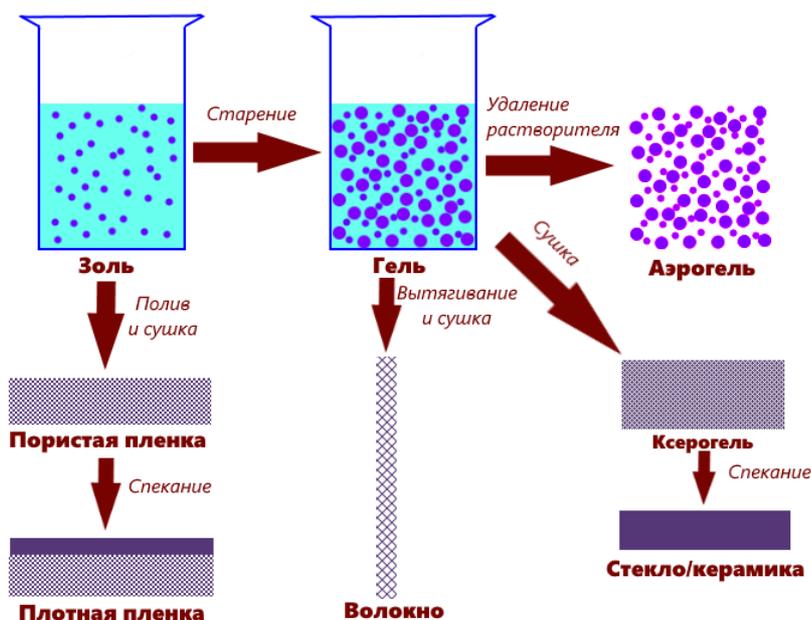


Рис. 4. Получение различных материалов при помощи золь-гель синтеза.

При проведении золь-гель процесса выделяют несколько стадий, отличающихся друг от друга типом происходящих процессов и физико-химических изменений.

Основные стадии золь-гель синтеза:

1. Смешение растворов.

Выбираются: прекурсор - соединение, которое будет являться донором атомов титана в структуру получаемого фотокатализатора; вещество, отвечающее за гидролиз прекурсора, создающее среду реакции (кислота или щелочь); концентрации соединений в смеси; температура и продолжительность процесса.

2. Образование золя с осаждением геля или осадка.

Формирование пространственной структуры получаемого материала за счет проходящих реакций олиго- и полимеризации прекурсоров.

3. Старение (созревание) геля.

В ходе продолжения реакции поликонденсации происходит агрегация частиц, уплотнение структуры материала и выделение воды. На этом этапе важную роль имеют температура, кислотность среды и продолжительность процесса; от них напрямую зависят характеристики получаемого продукта, такие как средний размер пор и удельная площадь поверхности. Внешне этот процесс сопровождается осушением коллоидной смеси с образованием твердого геля.

4. Удаление избыточной жидкости из внутренней структуры геля.

Сначала материал сжимается на объем, равный объему испаренной жидкости. Весь объем жидкости на этом этапе концентрируется на внешней поверхности частиц геля. На следующем этапе с поверхности несжимаемой структуры полученного образца происходит испарение жидкости с образованием поверхностных воздушных пор [52].

5. Кальцинирование.

Стадия заключается в продолжительном воздействии высокой температуры на получаемый материал и проводится для регулирования и

стабилизации текстурных и структурных характеристик образцов. Побочным процессом кальцинирования является кристаллизация материала и уменьшение площади поверхности частиц за счет их агрегации.

Особое место среди методов золь-гель синтеза за счет своих простоты и универсальности занимает темплатный синтез.

Темплатом (шаблоном) называют структуроуправляющий агент, позволяющий контролировать текстурные характеристики получаемого материала. Это позволяет получать продукты с заранее задаваемой выбором шаблона пористой структурой. Чаще всего в качестве темплата выступают мицеллы, образуемые в растворах ПАВ. Удаление такой матрицы позволяет получить полости в материале морфологически сходные с темплатом. Впервые синтез диоксида титана методом темплатного синтеза был описан в 1995 году [53].



Рис. 5. Схема темплатного синтеза.

В настоящее время в качестве темплатов используется большое количество различных органических веществ. В зависимости от типа взаимодействий образующихся материалов с темплатами, шаблоны можно разделить на две группы: нековалентно-связанные и ковалентно-связанные темплаты.

В качестве нековалентно-связанных темплатов чаще всего применяются молекулы поверхностно-активных веществ (ПАВ) и полимеров. В этом случае, ключевую роль в структурировании получаемых материалов с управляемой формой и размерами пор играют силы Ван-Дер-

Ваальса, водородные связи и электростатические взаимодействия, которые возникают в растворе между шаблонами и образующимися частицами.

В качестве ковалентно-связанных темплатов используются органические лиганды, которые встраиваются в структуру получаемых материалов, и затем удаляются для формирования микропор. В этом случае, ковалентное связывание темплата со структурой получаемого вещества препятствует самоорганизации получаемых частиц [54].

Наиболее часто в качестве темплатов используются молекулы ПАВ, белки, бактерии, вирусы, полимеры, микроэмульсии.

Белки могут использоваться в качестве темплатов для синтеза кремнеземных материалов. Повышенный интерес связан с получением материалов со структурой, повторяющей структуру некоторых объектов живой природы. Также в роли природных темплатов иногда используют силикатеины, силаффины и длинноцепочечные полиамины [55].

Интересным направлением является получение материалов состоящих из полых частиц, которые копируют форму различных микроорганизмов. В этом случае в качестве шаблонов могут использоваться бактерии, например кишечная палочка [56, 57].

Одними из самых распространенных темплатов являются катионные ПАВ ($C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3Br$, $n=8-22$), которые являются мицеллообразующими. За счет наличия в растворе мицелл в получаемых материалах образуются поры, соответствующие размерам этих мицелл. Недостатками катионных ПАВ являются их высокая стоимость и токсичность [58].

Анионные ПАВ также могут выступать в качестве темплатов. Представителями этого класса являются сульфаты, сульфонаты, фосфаты и карбоксилаты, которые используются совместно с аminosиланами или четвертичными аminosиланами [59].

Использование в качестве темплатов неионогенных ПАВ несет в себе ряд преимуществ, так как они являются безвредными и способны к биоразложению. В качестве неионогенных ПАВ используют

диблоксополимеры $C_nH_{2n+1}(EO)_xOH$ и триблоксополимеры $(EO)_m(PO)_n(EO)_m$ [60].

1.2.3. Применение фотокаталитических свойств TiO_2

В настоящее время в научном сообществе вопрос о решении вопросов мировой экологии стали поднимать гораздо чаще. Приоритетными направлениями в экологической деятельности являются очистка сточных вод от загрязнителей и поиск способов удаления парникового углекислого газа из атмосферы.

Гетерогенный фотокатализ является одним из зарекомендовавших себя способов очистки сточных вод и воздуха от различных загрязнителей (органические соединения и ионы тяжелых металлов) из-за своей дешевизны и высокой устойчивости фотокатализаторов. В последние годы фотокаталитические процессы находят все большее применение в различных областях [61].

Актуальным направлением является использование процесса фотокатализа для окисления органических загрязнителей в сточных водах. Получение фотокатализаторов, работающих под действием солнечного света, позволяет сделать технологию фотокаталитической очистки недорогой и широко используемой по всему миру, поскольку она не будет требовать использования сложного оборудования, а также подводки электричества. Обесцвечивание и дезинфекция питьевой воды уже широко применяется в ряде развивающихся стран [62]. В статьях [63, 64] приведены примеры очистки воды с использованием фотокатализатора диоксида титана, допированного тербием от красителей, которые выступали в качестве загрязняющих веществ. В результате очистки сточных вод чистым TiO_2 происходит снижение показателей химического и биологического

потребления кислорода. Результаты проведенных экспериментальных исследований доказывают высокую эффективность фотокаталитических материалов и возможность их использования при разработке новой технологии очистки воды [65].

Восстановление парникового CO_2 до низших углеводов – еще одна из проблем, активно решаемых с использованием фотокаталитических свойств диоксида титана. Её решение позволит избавиться сразу от двух мировых проблем: последствий парникового эффекта и трудности получения высокоэнергетического топлива без высоких энергетических затрат. Внедрение в структуру фотокатализатора благородных металлов и кислородных вакансий положительно сказывается на выработке метана из углекислого газа и воды за счет увеличения времени жизни электрон-дырочной пары [66, 67]. Также были проведены исследования по применимости системы концентрирования солнечного света при восстановлении CO_2 в водной суспензии чистого диоксида титана, в ходе которых подтвердилась его фотокаталитическая активность под действием солнечного света [68]. Кроме того, диоксид титана используется для очистки воздуха от органических примесей. Практически все фотокаталитические очистители воздуха содержат пористый носитель с нанесенным TiO_2 , через который проходит воздух и облучается светом. Содержащиеся в потоке воздуха молекулы органических загрязнителей, адсорбируются на поверхности TiO_2 и под действием света от УФ источника окисляются до углекислого газа и воды. Также TiO_2 можно использовать для покрытия стен помещений. В этом случае поверхность помещения будет работать как очиститель воздуха.

Другой сферой применения диоксида титана как фотокатализатора является фотолиз воды, позволяющий получать чистый водород, являющийся экологически безопасным источником энергии [69 - 71]. Непосредственное использование энергии солнечного света в

фотокаталитическом процессе получения водорода позволяет избежать больших энергетических потерь при применяемом сегодня электролизе воды.

В медицинской практике безопасность и фотокаталитические свойства диоксида титана позволяют использовать его в ткани для халатов, которые после рабочего дня можно дезинфицировать под действием УФ излучения [72].

Под действием света на поверхности TiO_2 разрушаются не только органические молекулы, но и гибнут вредные микроорганизмы, обладающие устойчивостью к ультрафиолету [73].

В будущем, фотокаталитические свойства диоксида титана могут найти применение в лечении онкологических заболеваний. Так, исследователям из Японии удалось удалить раковые опухоли у мышей из толстой кишки с помощью фотокаталитического окисления. Наночастицы TiO_2 вводились в месте раковой опухоли, а освещение проводили с использованием оптоволоконного кабеля. В результате под действием света образовывался реакционный кислород, который окислял клетки опухоли [74].

1.3. Основные загрязнители водных объектов

Задача очистки водных объектов от промышленных загрязнителей в течение долгого времени является актуальной. В качестве загрязнителей водных сред могут выступать нефть и нефтепродукты [75, 76], кислоты [77], щелочи, соли, фенолы [78, 79], пестициды [80, 81], синтетические поверхностные вещества [82], тяжелые металлы [83, 84], фармацевтические препараты [85] и красители [86, 87]. Основными органическими загрязнителями сточных вод являются синтетические красители и фармацевтические отходы. Красители получают синтетическим путем для производства текстиля [88], косметики [89], печати на бумаге, кожи, керамики, красок и пищевой промышленности. В результате возможного

использования около 15% органических красителей ежегодно теряется в сточных водах [90]. С другой стороны, в сточные воды попадают и фармацевтические продукты, которые производятся специально для решения проблем, связанных со здоровьем. Это связано с удалением фармацевтических отходов, главным образом из больниц, домашних хозяйств и предприятий.

Осложнения, возникающие со сточными водами, состоящими из органических красителей и фармацевтических отходов, заключаются в опасном воздействии на здоровье человека и животных [91 – 95]. Кроме того, органические красители и фармацевтические отходы также оказывают негативное воздействие на окружающую среду [96]. Синтетические красители способны подавлять фотосинтез и могут быть токсичными для водных организмов. Эти недостатки требуют использования фотокатализаторов для удаления загрязняющих веществ из сточных вод.

Нефтяная промышленность является одной из самых быстрорастущих отраслей и вносит значительный вклад в экономический рост в развивающихся странах. Тем не менее, класс нефтяных углеводородов представляет собой особую опасность для окружающей среды и здоровья человека. Сточные воды нефтеперерабатывающих заводов хорошо известны высоким содержанием токсичных загрязняющих веществ, таких как гексан, минеральные масла и жиры, бензол, толуол, ксилолы, нафталин, флуорен, меркаптаны, аммиак, сульфиды и другие органические соединения. Все эти вещества присутствуют в сточных водах нефтяной промышленности в очень сложной форме, которые прямо или косвенно вредны для окружающей среды. Сточные воды в основном образуются в больших объемах из-за большого количества воды, используемой на нефтеперерабатывающих заводах. Это постоянная проблема в странах, где перерабатывается сырая нефть. Большое количество токсичных веществ высвобождается в результате деятельности нефтяной промышленности при добыче нефти, транспортировке, переработке нефти, производстве нефтехимической

продукции, хранении и распределении. В последние десятилетия из-за стремительной индустриализации количество органических загрязнителей, выбрасываемых в окружающую среду, таких как общее количество нефтяных углеводородов, алифатических углеводородов и полициклических ароматических углеводородов, значительно возросло, изменяя и нарушая баланс экосистем. Углеводородные компоненты относятся к семейству канцерогенов и нейротоксичных органических загрязнителей и могут широко загрязнять окружающую среду, учитывая их частое использование во многих производственных процессах. Тяжелое воздействие на морскую флору и фауну и, впоследствии, на здоровье человека наблюдалось из-за сильной склонности этих соединений к биоаккумуляции в пищевой цепи. Действительно, несколько исследований показали, что большинство видов рака у человека, таких как карцинома предстательной железы и легких, могут быть связаны с присутствием в пище углеводородов. Более того, длительное воздействие углеводородных компонентов вызывает необратимое повреждение центральной нервной системы. Проглатывание нефтепродуктов, таких как бензин и керосин, вызывает раздражение горла и желудка, угнетение центральной нервной системы, затрудненное дыхание и пневмонию. Большинство методов очистки, применяемых нефтеперерабатывающими предприятиями, непригодны, поскольку стойкие загрязнители остаются в очищенных сточных водах, тем самым создавая эффект вторичного загрязнения окружающей среды [75, 97, 98].

Органические мышьяковистые кислоты (ОМК), такие как 4-аминобензоларсеновая кислота и 4-гидрокси-3-нитробензоларсеновая кислота широко используются в качестве кормовых добавок для повышения эффективности корма, борьбы с кишечными паразитами, и в качестве препаратов, способных предотвратить дизентерию. ОМК химически инертны в организме птицы, и большая их часть может выводиться из организма с навозом. Учитывая, что птичий помет часто используется в качестве органических удобрений, ОМК могут загрязнять почву и воду. До сих пор

ОМК считались одним из новых загрязнителей, поскольку они могут быстро превращаться в высокотоксичные неорганические соединения мышьяка в природной среде биотическими и абиотическими путями. Поскольку воздействие воды, загрязненной мышьяком, может привести к серьезным заболеваниям, начиная от арсеникоза и заканчивая раком у человека, агентство по охране окружающей среды США (US-EPA) заявило, что все формы мышьяка могут представлять серьезную угрозу для здоровья человека, и причислило их к приоритетным загрязнителям.

На сегодняшний день для обезвреживания ОМК применяется несколько технологий, включая биodeградацию, химическое окисление и адсорбцию. Из-за низкого риска образования высокотоксичных промежуточных соединений адсорбция считается одним из наиболее перспективных подходов для этого вида соединений на данный момент [77].

Еще одним видом загрязнителей водных сред являются пестициды. Пестицид представляет собой вещество или смесь веществ, которые могут быть получены естественным или синтетическим путем и использоваться для уничтожения жизненного цикла вредителей. К пестицидам относятся бактерициды, фунгициды, гербициды и инсектициды. Эти вещества вредны, и при попадании в окружающую среду они рассеиваются в результате улетучивания, выщелачивания, стоков и дренажа. Большинство пестицидов, используемых на суше, попадают в водную среду. После попадания в водную среду стойкость пестицида зависит от его химической стабильности, способности к разложению микроорганизмами и поглощения водными или наземными видами организмов, включая растения. Различные патологические эффекты малых доз пестицидов у животных и человека включают иммунопатологические эффекты и канцерогенные эффекты [81].

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) также являются загрязнителями водных объектов. Они представляют интерес из-за их повсеместного использования в быту и промышленности. Серьезные опасения по поводу воздействия поверхностно-активных веществ на

окружающую среду и здоровье человека и животных подтвердились за последние несколько лет. ПАВ представляют собой амфифильные молекулы, состоящие из двух отдельных частей: гидрофильной и липофильной групп. Присутствуя в низких концентрациях, поверхностно-активные вещества уменьшают межфазную свободную энергию, необходимую для изменения межфазной поверхности или площади поверхности, и способствуют расширению межфазных границ в системе, тем самым повышая эффективность многочисленных процессов. В результате ПАВ широко используются в качестве смачивающих агентов, детергентов, эмульгаторов и также могут использоваться в качестве дезинфицирующих средств. Текущие исследования в области их удаления сосредоточены на оптимизации существующей биологической и химической очистки сточных вод. Несмотря на то, что были обнаружены улучшения традиционных биологических методов с использованием предварительной химической обработки, существует явное отсутствие единого мнения относительно идеальной стратегии [82].

В древние времена натуральные красители использовались в основном для обработки пищевых продуктов, а синтетические красители применялись ограниченно. Натуральные красители обычно содержат органические и неорганические материалы, которые производятся из продуктов животного и растительного происхождения, и при их утилизации они менее вредны для окружающей среды. Однако по мере роста населения планеты использование синтетических красителей неизбежно расширяется.

Основное промышленное применение синтетических красителей приходится на текстиль, кожу, ткани, бумагу, косметику, гальваническое покрытие, дистилляцию, фармацевтические продукты и т. д. [99–102]. Синтетические красители можно разделить на большое количество групп: кислотные, основные, прямые, дисперсные, металлические, протравные, пигментные, реактивные, сольвентные, серные и кубовые красители. Тем не менее кислотные и основные красители более популярны из-за их высокой

стойкости, блеска и универсальности применения [103]. Таким образом, большая часть исследовательской работы проводится как с кислотными, так и с основными синтетическими красителями. Основными красителями являются метиленовый синий, метиленовый оранжевый, основной синий 41.

Фармацевтические продукты (ФП) в значительной степени производятся для улучшения здоровья человека и животных. Однако их хранение и утилизация приводят к различным проблемам. Как минимум, утилизация ФП в конечном итоге приводит к их попаданию в сточные воды. Люди, животные и растения, подвергшиеся воздействию выделяемых ФП, могут столкнуться с окончательным ухудшением здоровья. Кроме того, экскреция ФП также представляет опасность для окружающей среды [104]. Таким образом, полное удаление ФП из сточных вод имеет первостепенное значение.

Когда ФП используются в домашних условиях для изготовления лекарств, средств по уходу за лицом и т. д., они не полностью метаболизируются [105]. Это приводит к тому, что они выводятся из организма и, как следствие, попадают в сточные воды. Кроме того, сброс отработанных лекарственных средств (ЛС) и утилизация просроченных препаратов приводит к попаданию ЛС в сточные воды. Больницы в обязательном порядке утилизируют ФП через больничные стоки. Фармацевтические фабрики также сбрасывают некоторое количество ФП в сточные воды.

Существует четыре основных вида ФП, которые обычно обнаруживаются в сточных водах, а именно: антибиотики, стероидные гормоны, регуляторы липидов крови и противовоспалительные средства [106]. Самыми токсичными среди ФП являются антибиотики.

Антибиотики — это соединения, высвобождаемые микроорганизмами, и они в основном применяются для лечения инфекционных заболеваний. Тем не менее, токсичность антибиотиков в сточных водах проявляется когда их метаболизм обусловлен резистентными бактериями. Существование

резистентных бактерий вызывает множество проблем [107 - 109], опасных не только для человека, но и для окружающей среды.

Есть два основных негативных воздействия, которые вызывают озабоченность. Во-первых, токсичные элементы из ФП становятся потенциально опасными для жизни людей, животных и растений. Это становится еще более выраженным, если минерализация ФП неполная. Во-вторых, загрязнение воды происходит в результате биodeградации полипропилена, что создает экологические проблемы.

Адсорбция красителей и ФП в сточных водах вызывает отражение солнечного света в сточных водах, что препятствует росту водных видов и сдерживает фотосинтез. Эти последствия связаны как с опасностями для человека, так и для окружающей среды.

1.4. Допирование диоксида титана

Для изменения текстурных, структурных и фотокаталитических характеристик материалов на основе TiO_2 проводят модифицирование поверхности и внутреннего объема частиц методом допирования. Процесс допирования заключается во внедрении ионов или частиц элементов и соединений в позицию катиона Ti^{4+} или уже в пустоты образующейся трехмерной кристаллической решетки. Существует множество различных техник допирования. Самой распространенной является растворение соединений, содержащих необходимый допант, в среде реакции с последующим удалением ненужных остатков прекурсоров.

В качестве допантов могут быть использованы неметаллы (азот [110 - 112], сера [113], бор [69, 114], иод [115], углерод [116]), катионы металлов (ванадий [117], висмут [118], железо [119, 120], золото [121], кобальт [122], медь [122, 123] платина [70], серебро [124], редкоземельные металлы [125, 126] и другие [127, 128]) и анионы [71]. Допирование приводит к образованию дополнительных уровней в запрещенной зоне TiO_2 , что

расширяет спектр поглощения получаемых материалов. За счет легирования также растет квантовая эффективность из-за снижения скорости рекомбинации электрон-дырочных пар на поверхности фотокатализаторов.

На фотокаталитическую активность оказывают влияние природа и концентрация допанта. Так, при глубоком допировании может быть осложнен процесс переноса заряда в связи с возникновением центров рекомбинации. Поэтому при введении большого количества допанта фотокаталитическая активность падает из-за преобладания процессов рекомбинации.

Расширение спектра поглощения за счет допирования структуры TiO_2 не всегда приводит к увеличению фотокаталитической активности. Дефекты, образующиеся в структуре диоксида титана в процессе допирования, могут выступать активными центрами рекомбинации, уменьшая время жизни электрон-дырочных пар, что уменьшает фотокаталитическую активность образцов. Эту проблему можно решить продолжительным отжигом катализатора в кислородной среде [129].

Еще одним перспективным методом является «самодопирование» TiO_2 , при котором соль трехвалентного титана растворяют в уже готовом образце фотокатализатора. Это позволяет получить образцы с высокой фотокаталитической активностью в видимой области света, а также организовать кислородные вакансии во время процесса кальцинации [130 - 133].

Исходя из литературных данных, допирование образцов оксида титана катионами редкоземельных металлов сопровождается ростом фотокаталитической активности TiO_2 . Экспериментально доказано, что введение церия в TiO_2 замедляет скорость роста кристаллитов диоксида титана, что позволяет контролировать размеры получаемых кристаллов образца и повышению фотокаталитической активности [134]. Кроме того, церий ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) способен вести себя как акцептор электронов и увеличивать фотокаталитическую активность образцов. Активные разработки ведутся по

изучению влияния гадолиния на фотокаталитическую активность TiO_2 . Образцы $\text{Gd}^{3+}/\text{TiO}_2$, приготовленные по золь-гель методу, обладают узкой шириной запрещенной зоны, маленьким размером частиц, высокой площадью поверхности и большим объемом пор. [135] Допирование образцов катионами других редкоземельных элементов, такими как неодим [135] и гольмий [136] также привели к увеличению фотокаталитической активности. В работе [135], было зафиксировано увеличение фотокаталитической активности TiO_2 при допировании редкоземельными металлами, что, в основном, было связано с переходом 4f-электронов, что приводит к снижению ширины запрещенной зоны путем передачи заряда между валентной зоной TiO_2 и зоной проводимости через 4f-уровень редкоземельных металлов.

Отрицательной стороной допирования в позиции Ti^{4+} может являться высокая степень рекомбинации зарядов, что приводит к общему снижению фотокаталитической активности не только под действием видимого света, но и даже под действием УФ-света.

1.4.1. Допирование неметаллами

1.4.1.1. Допирование азотом

Допирование структуры диоксида титана азотом можно вести с помощью гидроксида аммония $[\text{NH}_4\text{OH}]$, мочевины $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$, этилендиамина $[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]$ и триэтиламина $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}]$ во время протекания микроволнового гидротермального процесса получения наноструктурированного диоксида титана на минерале сепиолите при четком соблюдении мольных соотношений между Ti и N [110]. В работе показано, что химические и морфологические свойства нанокomпозитов в значительной степени зависят от прекурсора азота. Введение азота в структуру происходило по форме $-\text{N}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-$, и поверхности образцов были модифицированы углеродными компонентами из допирующих примесей.

Результаты фотокаталитического эксперимента при солнечном излучении показали, что образец диоксида титана на сепиолите, допированный азотом с использованием этилендиамина, проявляет лучшую фотокаталитическую активность, чем недопированный образец нанесенного на сепиолит TiO_2 и остальные образцы диоксида титана, синтезированные с другими прекурсорами азота. Повышенная активность при солнечном свете объясняется уменьшением энергии запрещенной зоны, увеличением площади поверхности по сравнению с недопированным образцом и высокой адсорбционной емкостью [110].

Таблица 3. Текстуальные характеристики образцов чистого диоксида титана и диоксида титана, допированного азотом [110].

Образец	Площадь поверхности по БЭТ ($\text{м}^2/\text{г}$)	Размер пор (нм)	Объем пор ($\text{см}^3/\text{г}$)
TiO_2	160,7	8,45	0,42
$\text{TiO}_2/\text{NH}_4\text{OH}$	190,5	7,31	0,35
$\text{TiO}_2/(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	232,1	5,03	0,29
$\text{TiO}_2/\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$	243,0	4,81	0,29
$\text{TiO}_2/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	238,0	4,91	0,29

Допировать наноструктуру диоксида титана атомами азота можно в ходе золь-гель синтеза TiO_2 в среде этанола с помощью хлорида аммония NH_4Cl [49]. При изменении концентрации прекурсора и температуры прекурсора изменяются характеристики полученных образцов. Допирование азотом приводит к сужению ширины запрещенной зоны TiO_2 и смещению края поглощения к области видимого света за счет того, что N сосуществует

в структуре в виде N – Ti – O и Ti – O – N. Повышенную фотокаталитическую активность допированного образца в реакции разложения органического загрязнителя под видимым светом можно объяснить смешанным фазовым составом полученных образцов, большим количеством поверхностных гидроксильных групп, интенсивным поглощением в области видимого света и узкой энергией запрещенной зоны [49].

Активацию структуры TiO₂ для работы в видимом спектре излучения в качестве фотокатализатора при введении азота можно также провести ультразвуковым методом прямого включения в растворе [137]. В качестве источник азота в этом случае можно использовать мочевины. В работе [137] проводили допирование уже готового образца промышленного производства Degussa P-25. Преимущество таких фотокатализаторов заключается в том, что их можно использовать вновь после осушки материала без особой потери в производительности (рис. 6).

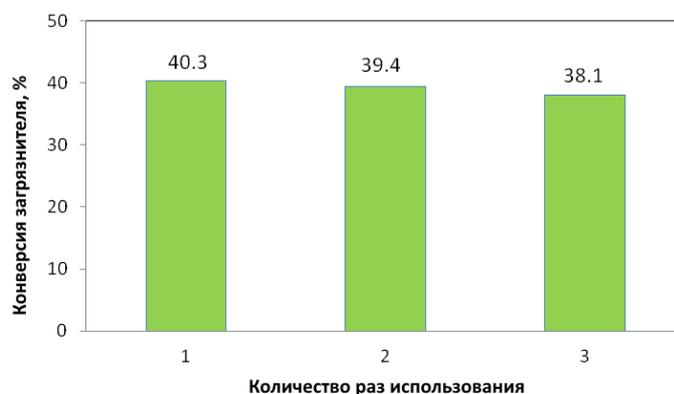


Рис. 6. Зависимость конверсии дибензотиофена от количества раз его использования после восстановления его поверхности [137].

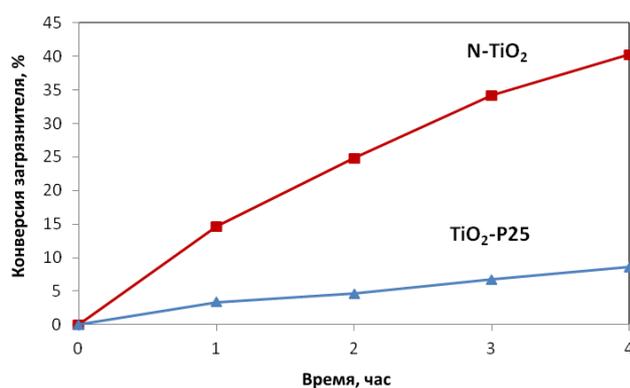


Рис. 7. Конверсия дибензотиафена на образцах TiO_2 -P25 и диоксида титана, допированного азотом [137].

1.4.1.2. Допирование углеродом

Введение углерода в структуру материалов на основе диоксида и изучение его влияния на фотокаталитические свойства – одна из широко развивающихся сфер науки о гетерогенном катализе. Помимо влияния на спектр поглощения, углерод способен влиять на текстурные характеристики синтезированных образцов, а также их адсорбционную способность. Углерод в структуре TiO_2 занимает, в основном, позицию кислорода [138].

Допировать TiO_2 углеродом можно при работе с TiC фабричного производства, частично окисляя его в токе кислорода при 600 °С. В работе [138] фотокаталитическая активность полученного образца оценивалась в ходе реакции окисления изопропанола. В ходе фотокаталитического окисления в качестве продуктов реакции выделялись диоксид углерода и ацетон, что говорит о неполном окислении загрязнителя на поверхности синтезированного образца под воздействием видимого света.

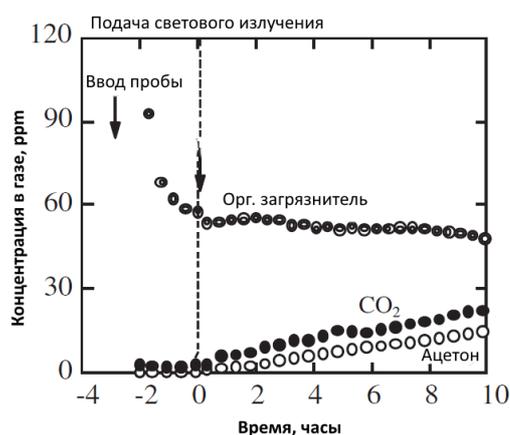


Рис. 8. Изменение концентрации изопропанола, CO₂ и ацетона во времени при фотокатализе на образце TiO₂, допированного углеродом [138].

Еще одним прекурсором углерода при допировании диоксида титана может быть глюкоза [139]. В работе [139] образцы TiO₂ получали длительным перемешиванием изопропоксида титана в этаноле. Авторы подтвердили бóльшую фотокаталитическую активность частиц диоксида титана, допированного углеродом, по сравнению с коммерческим P-25 и недопированным аморфным диоксидом титана под воздействием видимого диапазона излучения.

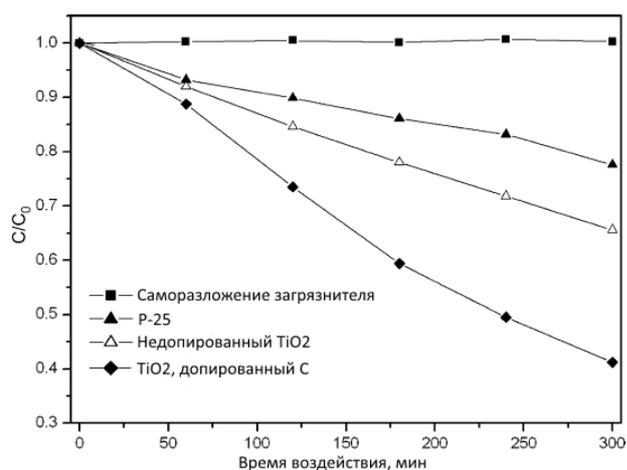


Рис. 9. Сравнение фотокаталитической деградации родамина Б в присутствии образцов TiO₂-C, чистого TiO₂ и P-25 при облучении видимым светом [139].

1.4.1.3. Допирование серой

Введение серы в структуру материала возможно в атомарной форме или в ионной форме, когда ионы S^{6+} или S^{4+} встраивается в решетку на место титана [140, 141]. При смене условий синтеза возможно изменение типа допирующего иона. Синтез таких образцов можно осуществить посредством реакции гидролиза изопророксида титана с добавлением тиомочевины в среде этилового спирта. В работе [140] было выявлено, что при увеличении температуры кальцинации происходит изменение текстурных характеристик образцов, при этом значительно падает площадь поверхности, что далее будет означать пониженную каталитическую активность таких образцов в связи с понижением их сорбционной ёмкости.

На основе реакций окисления метиленового синего и изопропанола выявлено:

- под воздействием УФ излучения активность диоксида титана, допированного S, несколько ниже, чем у чистого TiO_2 ;
- при облучении на длинах волн более 440 нм активность проявляет только допированный серой образец [140, 141].

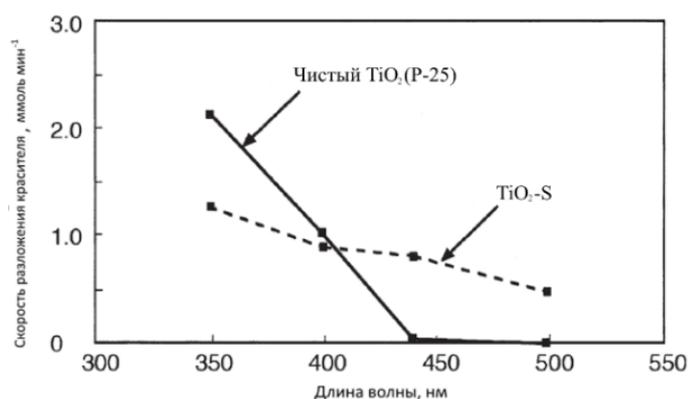


Рис. 10. Зависимость фотохимического разложения метиленового синего на образце TiO_2 , допированного серой, и чистом TiO_2 в зависимости от длины волны облучения [140].

Был разработан одностадийный низкотемпературный гидротермальный способ синтеза TiO_2 , допированного серой, из TiS_2 с использованием HCl [113]. Полученные образцы сравнивали с диоксидом титана, допированным серой при использовании мочевины. Полученный по гидротермальному способу TiO_2 является кристаллическим и показано, что сера может эффективно встраиваться в решетку материала. Фотокаталитическую активность образцов $\text{TiO}_2\text{-S}$ оценивали по разложению 4-хлорфенола в условиях облучения видимым светом. Полученные результаты показали, что $\text{TiO}_2\text{-S}$, полученный гидротермальным методом, обладает более высокой фотокаталитической активностью, чем образец полученный высокотемпературным методом термического отжига из TiS_2 в токе O_2 . Доказано, что недопированный диоксид титана не может разлагать 4-хлорфенол в видимом спектре излучения. Образцы TiO_2 , допированные S, при тех же условиях проявляют высокую фотокаталитическую активность.

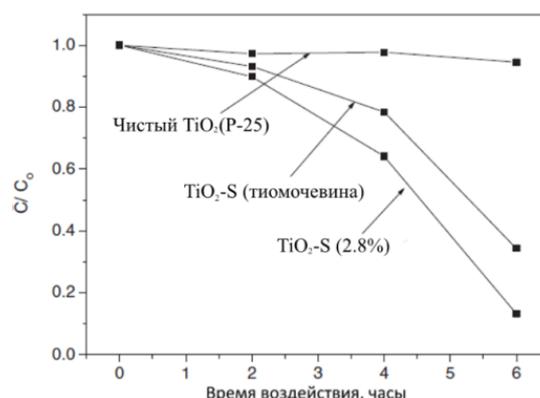


Рис. 11. Разложение 4-хлорфенола на недопированном TiO_2 и $\text{TiO}_2\text{-S}$, полученном различными методами при воздействии видимого спектра излучения [113].

1.4.1.4. Допирование другими неметаллами

Для улучшения фотокаталитических характеристик в видимой области спектра структуру диоксида титана можно допировать фтором [142]. В качестве прекурсора фтора для замещения кислородных вакансий в цепочке

Ti-O-Ti используют фторид аммония NH_4F . Введение фтора в структуру фотокатализатора может увеличить удельную поверхность TiO_2 и улучшить его адсорбционные способности, что благоприятно сказывается на фотокаталитических характеристиках. F- TiO_2 продемонстрировал улучшенные фотокаталитические характеристики при разложении метиленового синего под действием видимого спектра излучения по сравнению с чистым TiO_2 [142]. Повышение фотокаталитической активности можно объяснить увеличением адсорбции красителя и поглощения видимого света, а также уменьшением рекомбинации электрон-дырочных пар в TiO_2 с допированным в структуру фтором за счет создания кислородных вакансий и поверхностных состояний Ti^{3+} .

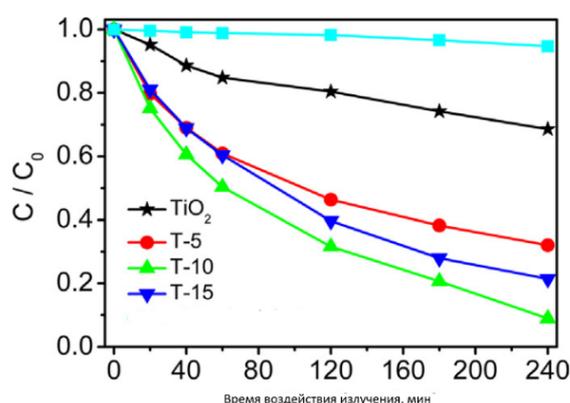


Рис. 12. Степень фотокаталитического разложения метиленового синего на разных образцах (Ti-X , где X-массовая доля атомов фтора в структуре материала) под воздействием спектра видимого излучения [142].

Образцы TiO_2 , допированные бором (B-TiO_2) и обладающие высокой фотокаталитической активностью в видимой области спектра, могут быть синтезированы сольвотермическим методом [69]. В результате исследования структуры образцов выяснили, что значения ширины запрещенной зоны TiO_2 уменьшались с увеличением количества допанта. Рентгеноструктурный анализ показал, что структура B-TiO_2 была допирована путем образования связей Ti-O-B (внедрение бора в узел атома титана). Были исследованы реакции фотокаталитического разложения соединений, разрушающих

эндокринную систему (2,4-дихлорфенол, бисфенол-А) и нестероидных противовоспалительных препаратов (ибупрофен (IBU), флурбипрофен (FLU)) с использованием TiO_2 и V-TiO_2 при воздействии видимого излучения. Показано, что допирование образцов бором может значительно улучшить фотокаталитическую активность TiO_2 по отношению к исследованным органическим веществам [69].

Известны работы с получением диоксида титана, допированным йодом. В одной из таких работ такой образец получали в ходе процесса прямого гидролиза тетрабутоксититана с участием иодной кислоты HIO_3 [115]. При температуре прокаливании 400°C , наночастицы полученных материалов демонстрируют наиболее сильное поглощение светового излучения в диапазоне 400-550 нм с уменьшением ширины запрещенной зоны. В результате, происходит увеличение фотокаталитической активности допированных образцов по сравнению с «чистым» TiO_2 в результате фотокаталитического разложения фенола из водного раствора при облучении видимым светом ($\lambda > 400$ нм). Кроме того, TiO_2 , легированный йодом, проявлял выраженную фотокаталитическую активность при облучении ультрафиолетом, не теряя активность в диапазоне длин волн менее 400 нм [115].

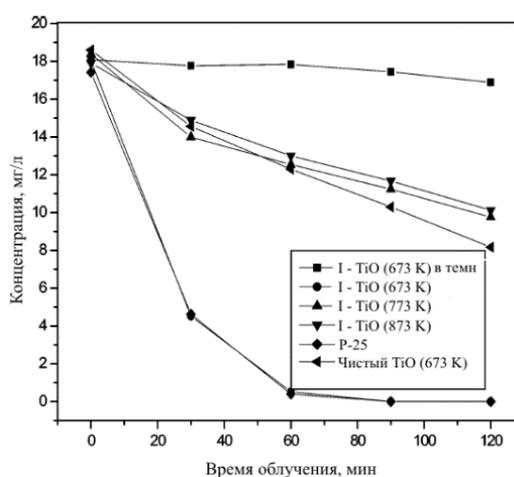


Рис. 13. Разложение фенола в присутствии образцов TiO_2 , допированных йодом, порошков коммерческого P-25 и недопированного TiO_2 (673 К) при облучении видимым светом [115].

1.4.2. Допирование металлами

1.4.2.1. Допирование редкоземельными металлами

Допирование структуры диоксида титана металлами находит широкое применение в научных работах из-за очень сильного воздействия катионов металла на оптические, адсорбционные и фотокаталитические свойства получаемых материалов.

Введение ионов железа в структуру диоксида титана позволяет изменить механизм процесса фотоокисления на поверхности катализатора. Ионы железа принимают активное участие в элементарных реакциях окисления, повышая тем самым фотокаталитическую активность синтезированного образца [119]. Большинство исследований показали, что существует два типа уровней конфигурации энергии, уровень окисления ($\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$), который находится выше валентной энергетической зоны, и уровень восстановления ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$), который ниже зоны проводимости чистого TiO_2 . Первый этап в фотокаталитическом процессе состоит в образовании ионов Fe^{2+} за счет миграции фотогенерированных электронов из TiO_2 к Fe^{3+} . Поскольку Fe^{2+} сравнительно нестабилен из-за потери электронной конфигурации d^5 , он возвращается к Fe^{3+} . Следовательно, ионы Fe^{2+} окисляются до ионов Fe^{3+} путем переноса электронов к адсорбированному O_2 с образованием высокорекреационноспособных супероксидных анионов O_2^- . В то же время Fe^{3+} может также действовать как дырочная ловушка, поскольку уровень энергии для перехода $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ лежит выше валентной энергетической зоны TiO_2 . Поэтому ионы Fe^{4+} улавливают электроны и восстанавливаются до ионов Fe^{3+} , тогда как ОН-группы превращаются в $\text{OH}\cdot$. Этот гидроксильный радикал, образующийся на поверхности фотокатализатора, действует как окислитель, уменьшая рекомбинацию фотогенерированных электронно-дырочных пар и, следовательно, усиливая фотокаталитическую активность [119].

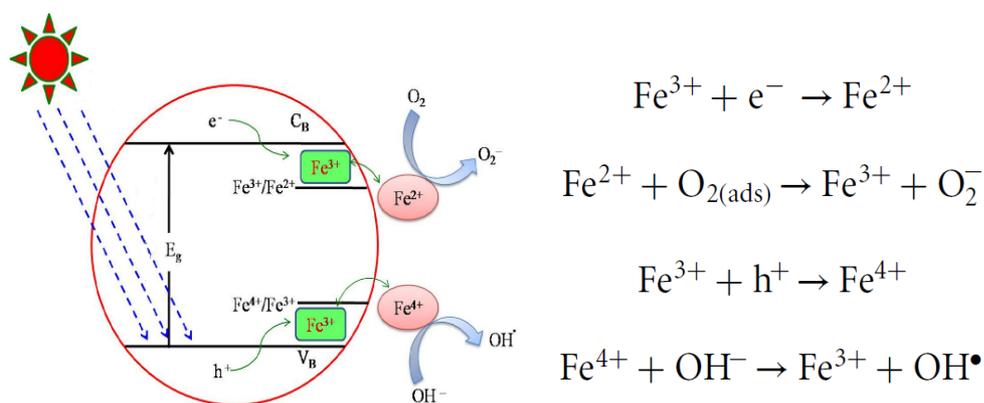


Рис. 14. Схематичная диаграмма механизма переноса носителей заряда из возбужденных наночастиц TiO_2 на различные энергетические уровни ионов Fe^{3+} и механизм простейших реакций окисления на поверхности образца Fe-TiO_2 [119].

Прекурсорами введения железа в структурную сетку синтезируемого диоксида титана могут выступать нитрат железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ [119], мелкодисперсный порошок железа [120], гидрат хлорида железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [143]. Гипотеза о том, что внедрение минимального количества допанта в структуру материала максимально положительно сказывается на его фотокаталитических характеристиках успешно была подтверждена в работе [119], когда была доказана бóльшая активность образца с 3% железа, чем у фотокатализаторов с бóльшим содержанием допанта.

В работе [120] были синтезированы образцы диоксида титана, допированного железом с концентрациями 1,25 масс.%, 2,5 масс.% и 5 масс.%. Фотокаталитическую активность полученных материалов изучали при окислении метиленового синего и фенола в течение 240 минут под лампами видимого излучения. Наибольшая активность была выявлена у образца с концентрацией 2.5 масс.%, на основе чего можно говорить, что оптимальная концентрация железа как допанта в структуре TiO_2 находится в пределах 2-3%.

Для оценки влияния наночастиц золота, встроенных в структуру фотокатализатора, было проведено исследование образцов диоксида титана,

содержащих от 0 до 0,5 % масс. золота. Фотокаталитическая активность образцов в реакции фоторазложения родамина Б при видимом излучении достигает максимума при концентрации золота 0,1 масс.%. [121].

Когда концентрация ионов золота мала, их основная роль заключается в улучшении разделения заряда и, следовательно, в улучшении фотоокислительной способности в видимом свете. Однако увеличение концентрации ионов металла ухудшает фотокаталитические свойства образцов, увеличивая частоту возникновения экситонной рекомбинации. Низкая концентрация (0,1 масс.%) золота, обеспечивающая высокие каталитические характеристики, также является позитивным фактором с точки зрения стоимости, что повышает вероятность их практического применения [121].

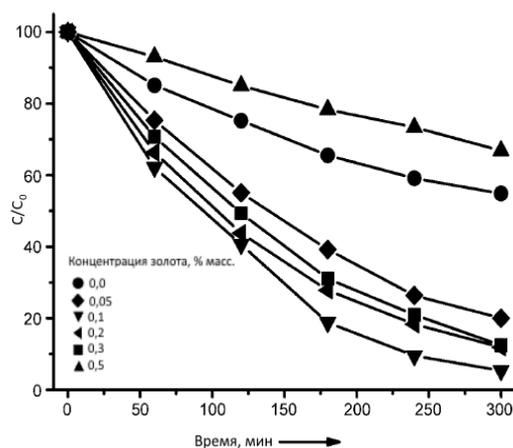


Рис. 15. Влияние концентрации Au в структуре Au-TiO₂ при фотокаталитическом окислении родиамина Б под видимым светом [121].

Обратная зависимость между концентрацией допанта и фотокаталитической активностью была экспериментально подтверждена на основе допирования TiO₂ висмутом [118]. Образцы были приготовлены золь-гель методом; в качестве прекурсора висмута использовался пентагидрат нитрата висмута Bi(NO₃)₃·5H₂O. Фотокаталитическая активность образцов диоксида титана с содержанием 1 мол.%, 3 мол.%, 5 мол.% и 10 мол.% Bi³⁺ были исследованы по реакции фотоокисления ацетаминофена. По данным

эксперимента выявлено, что наибольшей фотокаталитической активностью обладает образец, содержащий максимальное количество ионов висмута в структуре диоксида титана (10 мол.%) [118].

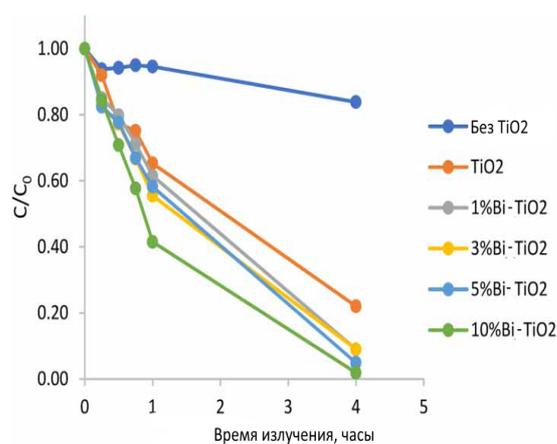


Рис. 16. Изменение концентрации ацетаминофена при фотокаталитическом окислении на поверхности образцов чистого TiO_2 и TiO_2 , допированного висмутом [118].

Другим аспектом изучения влияния определенных факторов на фотокаталитическую активность модифицируемых образцов TiO_2 является наличие в его структуре кислородных вакансий. Экспериментально подтверждено [127], что введение в TiO_2 кислородной вакансии, создаются промежуточные электронные состояния, полученные в результате гибридизации 2p-орбитали кислорода с 3d-орбиталью Ti. Оптический переход между средними щелевыми состояниями и хвостом зоны проводимости вызывал бы перенос заряда от 2p-орбитали O до 3d-орбитали Ti, что приводило бы к уменьшению ширины запрещенной зоны образца TiO_2 с кислородной вакансией.

Приготовить такие образцы диоксида титана можно по методу Касуги с последующей кальцинацией в атмосфере азота. Попытка допировать частицы TiO_2 ионами олова привела к удовлетворительным результатам – образец, содержащий кислородные вакансии, показал большую фотокаталитическую активность в реакции разложения нитробензола и родамина Б, чем образец

TiO₂, допированный ионами олова, синтезированный золь-гель методом [127].

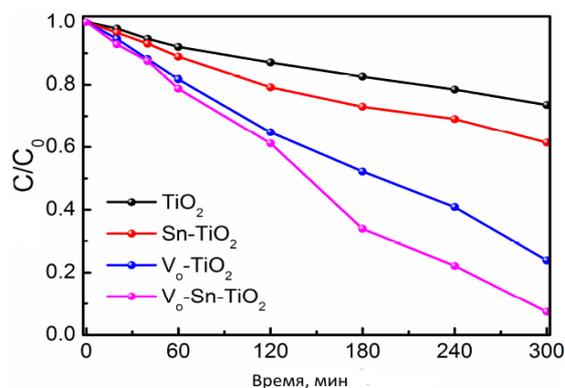


Рис. 17. Изменение концентрации нитробензола при фотокаталитическом окислении на поверхности образцов диоксида титана, допированных ионами олова и имеющих кислородные вакансии [127].

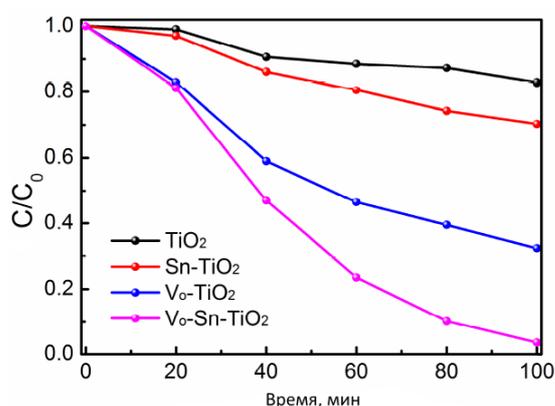


Рис. 18. Изменение концентрации родамина Б при фотокаталитическом окислении на поверхности образцов диоксида титана, допированных ионами олова и имеющих кислородные вакансии [127].

1.4.2.2. Допирование редкоземельными металлами

Использование таких ионов редкоземельных металлов, как Eu, Pr, La, Pr, Nd, Dy, в качестве допантов для TiO₂ может привести к внедрению атомов или ионов этих элементов в кристаллические матрицы TiO₂, а также к модификации поверхности. Их введение может обеспечить условия для ингибирования комбинации электрон-дырочных пар, увеличить световую

адсорбцию полупроводника и, следовательно, усилить фотокаталитическую активность образцов под влиянием видимого спектра излучения. При использовании небольшого количества допанта граница оптического поглощения смещается в видимую область за счет перехода заряда между TiO_2 и ионом редкоземельного металла внутри - 4f электронного уровня [144].

Фотокаталитическая активность TiO_2 напрямую зависит от количества генерируемых электрон - дырочных пар, но его эффективность определяется процессом разделения, рекомбинации, захвата и переноса электронов на поверхность TiO_2 . Это связано с тем, что все окислительные и восстановительные процессы происходят на поверхности TiO_2 . Поэтому, разложению подвергаются только органические вещества, которые находятся в непосредственном контакте с кристаллитами TiO_2 . Еще одним значимым фактором в фотокаталитическом процессе является наличие кислорода, адсорбированного на поверхности диоксида титана, поскольку он ингибирует рекомбинацию электронов и дырок. Фотогенерированные дырки также играют существенную роль, поскольку реакция на их основе характеризуется высокой квантовой эффективностью. Активный кислород, гидроксидные радикалы и перекись водорода являются наиболее реакционноспособными компонентами, которые могут образовываться в процессе фотокатализа.

Производство фотокатализаторов на основе диоксида титана на подложке из минерала сепиолита находит распространение и при нанесении образцов, допированных редкоземельными элементами (РЗЭ) [128]. Введение ионов РЗЭ в структуру фотокаталитических систем на основе TiO_2 приводит к заметному смещению или расширению области поглощения в видимую область спектра. В работе [128] были проведены эксперименты по синтезу образцов TiO_2 , допированных РЗЭ, и исследованы их фотокаталитические свойства при окислении и обесцвечивании пигмента Оранжевый Ж (ОЖ).

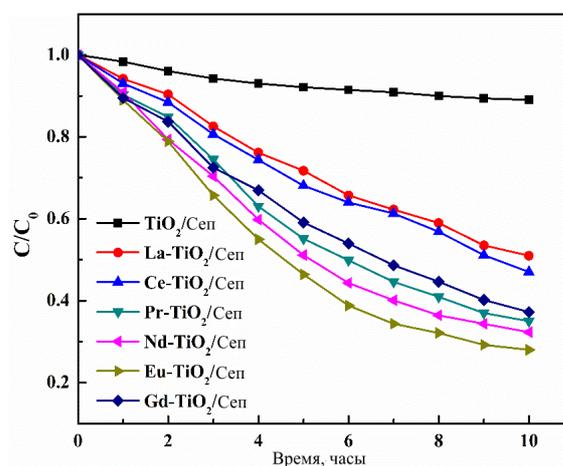


Рис. 19. Изменение концентрации ОЖ при его фотокаталитическом окислении на образцах диоксида титана, допированного ионами редкоземельных металлов [128].

Допирование TiO_2 ионами РЗЭ^{3+} улучшает фотокаталитическую активность получаемых материалов, а для деградации ОЖ в видимой области существует убывающий порядок: $\text{Eu}^{3+} < \text{Nd}^{3+} < \text{Pr}^{3+} < \text{Gd}^{3+} < \text{Ce}^{3+} < \text{La}^{3+}$. Площадь поверхности всех допированных образцов уменьшилась по сравнению с площадью недопированного образца TiO_2 . В целом, уменьшение площади поверхности соответствует уменьшению количества поверхностно-активных участков и активных центров катализа.

Доказано, что фотокаталитическая активность восстановленного после процесса фотокатализа катализатора изменяется незначительно, указывая на эффективность нанокмпозитов Eu-TiO_2 и его стабильность в процессах деградации ОЖ [128].

В работе [145] проводили исследование свойств и фотокаталитической активности образцов TiO_2 , допированных различными количествами РЗЭ без применения носителя. Фотокаталитическую активность синтезированных образцов исследовали на примере фоторазложения пигмента ОЖ на длинах волн 254, 356 и 400 нм. Общая фотокаталитическая активность при окислении ОЖ в условиях УФ и видимого облучения была повышена путем допирования ионами редкоземельных металлов. Наилучшую

фотокаталитическую активность показали образцы TiO_2 , допированные ионами редкоземельных металлов с концентрацией допанта 0.5-1 масс.%, что может быть связано с эффективным разделением носителей заряда на поверхности фотокатализатора. Образцы, допированные Nb^{3+} (около 10 масс.%), показывают самую высокую фотокаталитическую активность среди всех исследованных образцов редкоземельных допантов.

Существуют работы по синтезу и изучению характеристик образцов TiO_2 , допированных одновременно ионами диспрозия и иттрия, что позволяет оказывать более сильное влияние на структуру получаемых фотокатализаторов [144]. Золь-гель методом были приготовлены макропористые частицы малых размеров с низкой площадью поверхности, допированные ионами иттрия и диспрозия. Фотокаталитическую активность полученных образцов исследовали на примере реакции деградации метиленового синего, метилового оранжевого и метилового красного. Малый размер частиц катализатора способствует увеличению отношения поверхности к объему и поглощению фотогенерированных электронов ионами Y^{3+} и Dy^{3+} . Это может предотвратить рекомбинацию фотогенерированных электронно-дырочных пар и увеличить их время жизни, что способствует участию зарядов в фотокаталитических процессах.

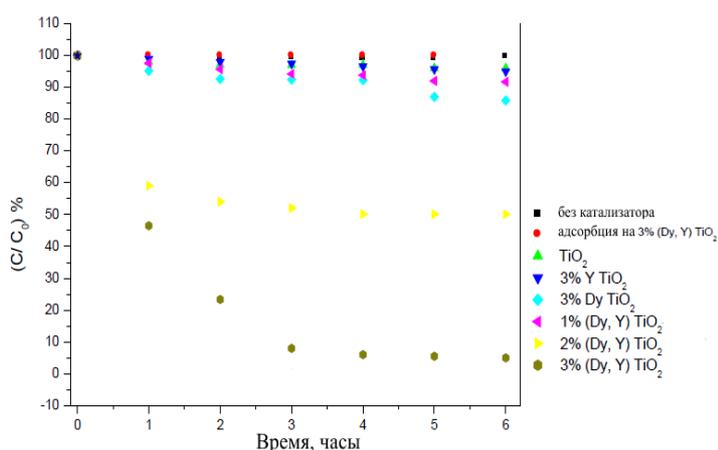


Рис. 20. Фотокаталитическое разложение метиленового синего на образцах диоксида титана, допированных диспрозием и иттрием, под воздействием видимого света [144].

Образец 3% (Dy,Y)TiO₂ показал самую высокую фотокаталитическую активность в реакции окисления метиленового синего, поэтому его испытали при окислении других выбранных красителей. После 6-часового воздействия отношение остаточных концентраций достигает примерно 80, 82 и 6% для метилового оранжевого, метилового красного и метиленового синего соответственно.

В работе были проведены испытания повторного использования образцов в процессе фотокатализа. Остаточная концентрация метиленового синего достигала 6, 19 и 37% после первых трех циклов использования соответственно. Этот результат можно объяснить образованием побочных продуктов и их накоплением на участках активной поверхности фотокатализатора, что делает активный участок на поверхности менее доступным.

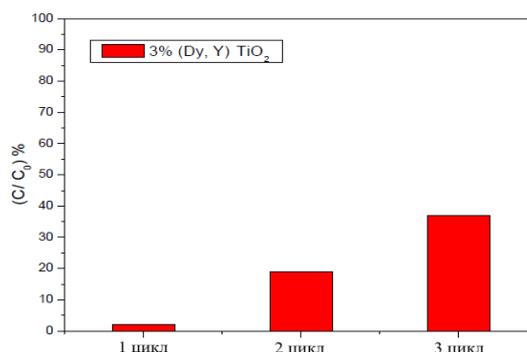


Рис. 21. Фотокаталитическая активность образца 3% (Dy,Y)TiO₂ при повторном использовании под воздействием видимого света [144].

В работе [146] диоксид титана, допированный ионами Tb³⁺ (Tb³⁺-TiO₂), был получен золь – гель методом. В качестве прекурсоров диоксида титана и ионов тербия использовались изопропоксид титана и хлорид тербия (III) соответственно. Были получены образцы Tb³⁺ - TiO₂ с различной концентрацией ионов Tb³⁺. Фотокаталитическую активность недопированного и допированного ионами тербия образцов TiO₂ исследовали по реакции деградации перманганата калия. Результаты

исследования показали, что граница поглощения модификации анатаза TiO_2 содержащая ионы Tb^{+3} смещена в сторону видимой области из-за сужения запрещенной зоны TiO_2 . Фотокаталитическая активность при УФ и видимом излучении для допированных Tb^{+3} образцов была выше по сравнению с активностью недопированного TiO_2 . Установлено, что оптимальная концентрация Tb^{+3} при облучении в течение 75 мин составляет 0,119%. Представленные результаты свидетельствуют о том, что показатели фотокатализатора TiO_2 в видимой области могут быть улучшены допированием ионами Tb^{+3} .

В статье [63] также приводятся золь-гель синтез образцов $\text{Tb}^{3+} - \text{TiO}_2$, однако в качестве прекурсоров диоксида титана и ионов тербия использовались тетрабутоксититан и нитрат тербия (III) соответственно. Фотокаталитическая активность образцов изучалась по реакции деградации метиленового синего с использованием ртутной лампы высокого давления (125 Вт, 365 нм). В ходе исследования был сделан вывод о том, что Tb-TiO_2 с концентрацией допанта 1 масс.% с высокой кристалличностью и средним размером кристаллитов 10,8 нм обладает наилучшей фотокаталитической активностью в реакции фоторазложения метиленового синего. Этот образец показал трехкратное повышение фотокаталитической активности в реакции по сравнению с недопированным TiO_2 , что обусловлено деформацией кристаллической решетки полученных образцов. Было показано, что фотокатализаторы обладают низкой токсичностью (эксперимент был проведен на рыбах-зебрах в течение 96 часов) и, что они могут быть повторно использованы в течение четырех циклов без значительной потери активности.

В исследовании [64] для получения $\text{Tb} - \text{TiO}_2$ использовался темплатный синтез с использованием коллагеновых волокон. Мезопористая структура была получена путем удаления коллагенового волокна прокаливанием. Фотокаталитическая активность образца оценивалась по реакции окисления метилового оранжевого. Показано, что допирование

ионами Tb^{3+} может влиять на структуру решетки TiO_2 и, что оно способно ингибировать рекомбинацию фотогенерированных электронно-дырчатых пар, что приводит к повышению фотокаталитической активности TiO_2 .

Из литературного обзора очевидно, что интерес ученых к изучению фотокаталитических свойств диоксида титана и материалов на его основе велик и обусловлен уникальными свойствами получаемых фотокатализаторов. Тем не менее, в литературе недостаточно исследовано влияние концентрации и природы допантов редкоземельных элементов на структуру получаемых фотокатализаторов, их адсорбционные и фотокаталитические свойства.

Поэтому, целью работы являлось получение эффективных фотокатализаторов, работающих в диапазоне видимого света, на основе TiO_2 , для окисления некоторых органических соединений, содержащихся в водных средах.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Реагенты и оборудование

В работе использовали следующие реагенты:

- этоксид титана (abcrGmbH, Germany),
- диспрозия хлорид (abcrGmbH, Germany),
- лантана нитрат (abcrGmbH, Germany),
- тербия ацетилацетонат (abcrGmbH, Germany),
- серебра нитрат (abcrGmbH, Germany),
- этанол (abcrGmbH, Germany),
- цетилтриметаммоний бромид (ЦТАБ) (abcrGmbH, Germany),
- уксусная кислота (abcrGmbH, Germany),
- метиловый оранжевый (abcrGmbH, Germany),
- ализариновый красный С (abcrGmbH, Germany),
- бензол (abcrGmbH, Germany),
- о-ксилол (abcrGmbH, Germany),
- м-ксилол (abcrGmbH, Germany).

Оборудование:

- Спектрометр рентгенфлуоресцентный БРА-18 «Россия»,
- электронный микроскоп CarlZeiss EVO 50 с энергодисперсионной приставкой X-Max 80,
- порозиметр Quantochrome Autosorb-1,
- спектрофотометр Thermo Scientific Evolution 201 с интегрирующей сферой,
- дифрактометр Rigaku Miniflex 600 (Япония),
- люминесцентные лампы белого света Camelion FT5 13W/33 Cool Light 4200K,
- газовый хроматограф TraceGC с пламенно-ионизационным детектором,
- сканирующий спектрофотометр Unico 2800.

2.2. Методика получения диоксида титана, допированного редкоземельными металлами

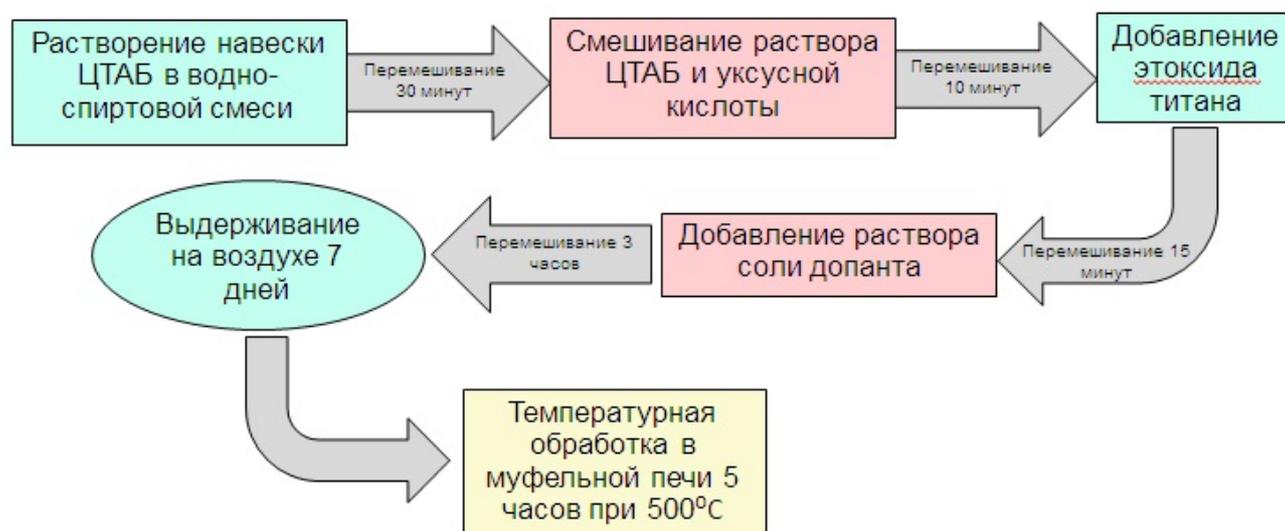
Все химические вещества в этой работе были аналитической чистоты и использовались без дополнительной обработки.

Синтез образцов мезопористого недопированного диоксида титана и диоксида титана, допированного диспрозием (Dy/TiO_2), лантаном (La/TiO_2) и тербием (Tb/TiO_2), проводили золь-гель методом, одним из его вариантов - темплатным синтезом. В качестве структуроуправляющего агента (темплата) использовали цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ).

Для получения образцов фотокатализаторов 0,4 г ЦТАБ ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$) растворяли в 23,5 мл этилового спирта при интенсивном перемешивании в течение 30 минут; затем к раствору последовательно добавляли 2 мл уксусной кислоты (CH_3COOH) ($\text{pH} = 3$), 1,5 мл этоксида титана ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Ti}$) и раствор соли допанта определенной концентрации (для допированных образцов) при постоянном перемешивании. Для допирования лантаном, диспрозием и тербием использовали нитрат лантана ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$), хлорид диспрозия (DyCl_3) и ацетилацетонат тербия ($\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Tb}$) соответственно. После 3-х часового перемешивания реакционную смесь выдерживали на воздухе в течение десяти дней до образования ксерогеля. Затем полученный ксерогель подвергали температурной обработке при 500°C в муфельной печи в течение 5-ти часов в атмосфере воздуха. Были получены образцы диоксида титана, допированные различным количеством редкоземельных металлов (табл.4) [147, 148].

Таблица 4. Полученные образцы диоксида титана.

Допант	Концентрация допанта, масс. %	Полученный образец
La	2,2	La(2.2)/TiO ₂
	9,5	La(9.5)/TiO ₂
	17,9	La(17.9)/TiO ₂
Dy	2,2	Dy(2.2)/TiO ₂
	9,5	Dy(9.5)/TiO ₂
	17,9	Dy(17.9)/TiO ₂
Tb	2,2	Tb(2.2)/TiO ₂
	9,5	Tb(9.5)/TiO ₂
	17,9	Tb(17.9)/TiO ₂

**Рис. 22.** Схема синтеза образцов мезопористого диоксида титана, допированного редкоземельными металлами.

2.3. Физико-химические исследования образцов диоксида титана, допированных редкоземельными металлами

Наличие атомов редкоземельных элементов в структуре TiO_2 подтверждено рентгенофлуоресцентным методом (XRF) на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализаторе БРА-18.

Морфологию синтезированных образцов исследовали методом СЭМ на сканирующем электронном микроскопе CarlZeiss 50 с энергодисперсионной приставкой X-Max 80.

Текстурные характеристики полученных материалов определяли на адсорбционном порозиметре Quantochrome Autosorb-1 методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Для определения удельной поверхности использовали модель Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Общий объем пор и распределение пор по размерам рассчитывали по кривой десорбции с использованием модели Барретта-Джойнера-Халенды (ВЖН) и метода теории функционала плотности (DFT).

Спектры диффузного отражения в УФ и видимой областях регистрировали на спектрофотометре Thermo Scientific Evolution 201 с интегрирующей сферой. Порошки наносили на подложку спектралона. Для оценки ширины запрещенной зоны по спектрам поглощения использовали метод Таус Plot [149].

Рентгенофазовый анализ (XRD) синтезированных материалов регистрировали на дифрактометре Rigaku Miniflex 600 (Япония), оснащенном детектором с графитовым монохроматором и медным антикатодом, $\text{Cu-K}\alpha$ -излучением ($\lambda = 1,54187 \text{ \AA}$). Для обработки дифрактограмм использовали метод Ритвельда и программу Maud. Размер кристаллитов образцов рассчитывали по уравнению Шеррера [150]:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (1),$$

где d — средний размер кристаллитов, K — коэффициент формы частиц, λ — длина волны, β — ширина отражения на полувысоте, θ — угол Брэгга.

Параметры элементарной ячейки были рассчитаны с использованием индексов Миллера по формуле для кристаллов тетрагональной сингонии:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{(h^2+k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (2),$$

где hkl – индексы Миллера, a и c – параметры решетки, d_{hkl} – межплоскостное расстояние между кристаллическими плоскостями, рассчитанное по закону Брэгга ($2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda$) [147, 148].

2.4. Методика изучения адсорбционных свойств полученных образцов диоксида титана

Адсорбционные свойства синтезированных образцов диоксида титана изучали на примере адсорбции из водных растворов метилового оранжевого и ализаринового красного С, бензола, м- и о-ксилолов. Для проведения эксперимента навеску исследуемого образца адсорбента помещали в модельные водные растворы органических соединений объемом 50 мл. Концентрация бензола и м- и о-ксилолов составляла 100 ppm, концентрация метилового оранжевого 2 ppm и ализаринового красного С 25 ppm. Масса навески адсорбента составляла 0,025 г для бензола и ксилолов, и 0,150 г для метилового оранжевого и ализаринового красного С. Полученные модельные растворы перемешивали в стеклянном стакане на магнитной мешалке без доступа постороннего света. Отбор проб проводили через 1; 1,5; 2 и 2,5 часа для бензола, м- и о-ксилолов и через 1; 1,5; 2 и 3 часа для метилового оранжевого и ализарина красного С. Пробы фильтровали на целлюлозном фильтре с диаметром пор 0,45 мкм. Изменение концентрации бензола, м- и о-ксилолов в растворе определяли на газовом хроматографе TraceGC с использованием аналитической колонки HP-624 (6% цианопропилфенил - 94% диметилполисилоксан) по изменению площади соответствующего пика. Для определения изменения концентрации метилового оранжевого и ализарина красного С использовали однолучевой сканирующий

спектрофотометр Unicо 2800. Оптическую плотность растворов определяли при 464 нм для метилового оранжевого и 420 нм для ализаринового красного С [147]. Каждый анализ проводили не менее 5 раз, отклонения не превышали 4%, в качестве результатов приведены средние значения.

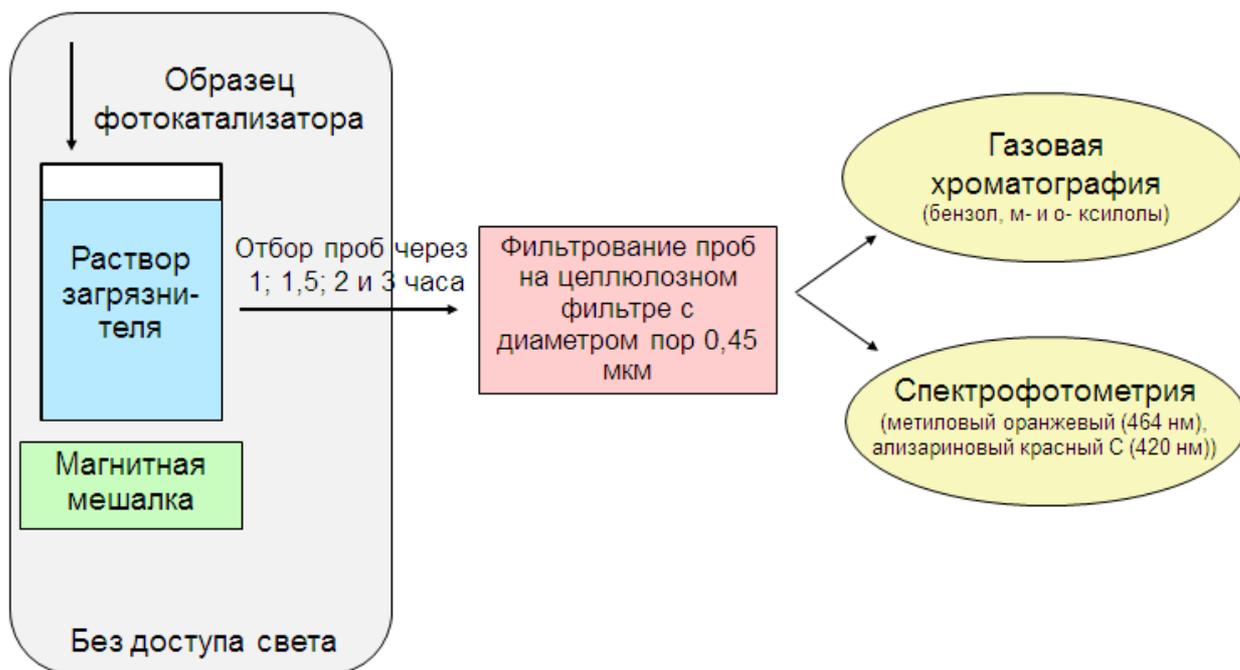


Рис. 23. Схема методики изучения адсорбционных свойств.

2.5. Методика изучения фотокаталитических свойств

Фотокаталитическую активность полученных материалов исследовали на примере реакций фотоокисления метилового оранжевого, ализаринового красного С, м- и о-ксилолов в водной нейтральной среде. Для изучения фотоокисления ксилолов навеску исследуемого образца ($m = 0,025$ г) фотокатализатора помещали в модельные водные растворы органических соединений объемом 50 мл и концентрацией 100 ppm. Для исследования фотоокисления метилового оранжевого и ализаринового красного С масса фотокатализаторов составляла 0,150 г, а концентрация растворов 2 ppm и 25 ppm соответственно. Полученные модельные растворы перемешивали в

стеклянном стакане на магнитной мешалке в течение двух часов без доступа света до достижения адсорбционно-десорбционного равновесия. Затем проводили фотокаталитическое окисление под воздействием двух люминесцентных ламп белого света Camelion FT5 13W/33 Cool Light 4200K ($\lambda = 400 - 700$ нм), световой поток 800 лм без доступа постороннего света. Освещенность ламп измеряли люксметром ТКА-Люкс и она составила 7 килолюкс. Пробы ксилолов отбирали через каждые 1,5; 2 и 2,5 ч, пробы метилового оранжевого и ализаринового красного С отбирали каждые 1,5; 2 и 3 часа. Объем пробы составлял 2 мл. Затем образцы фильтровали на целлюлозном фильтре с размером пор 0,45 мкм. Изменение концентрации ксилолов в растворе определяли с помощью газового хроматографа TraceGC с аналитической колонкой HP-624 (6% цианопропилфенил - 94% диметилполисилоксан) по изменению площади соответствующего пика. Изменение концентрации ализаринового красного С и метилового оранжевого в растворе определяли на сканирующем спектрофотометре Unico 2800 при длинах волн 420 нм и 464 нм соответственно. Фотокаталитическую деградацию исследуемых веществ рассчитывали по формуле [151]:

$$\Delta (\%) = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\%, \quad (3),$$

где C_0 и C — концентрации органических веществ до и после светового облучения соответственно. Каждый анализ проводили не менее 5 раз, отклонения не превышали 4%, в качестве результатов приведены средние значения.

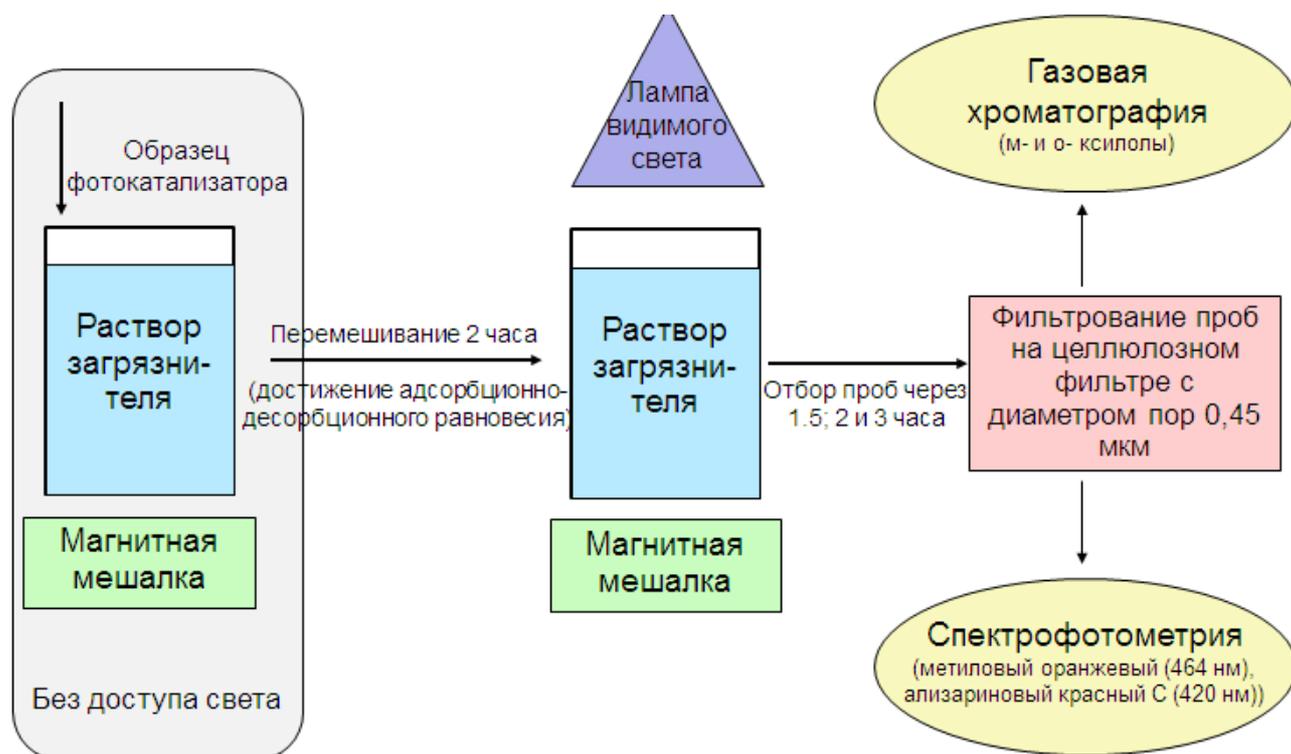
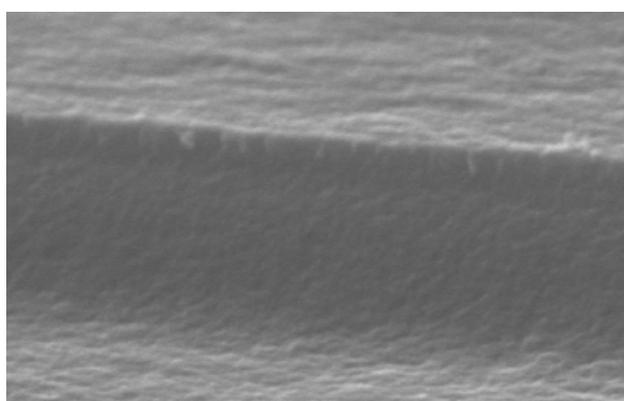


Рис. 24. Схема методики изучения фотокаталитических свойств.

Глава 3. ТЕКСТУРНЫЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ

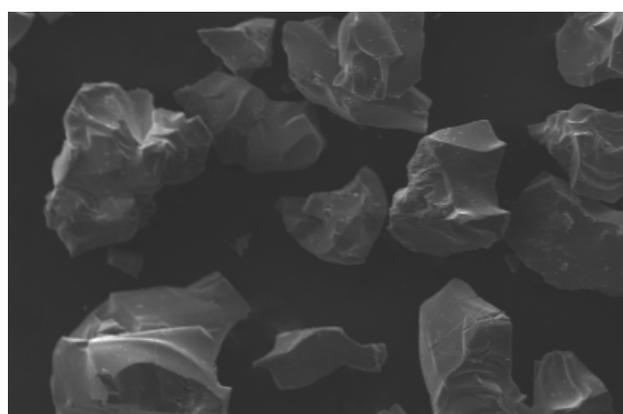
3.1. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Морфологические характеристики поверхности полученных образцов оксида титана исследовали методом СЭМ на сканирующем электронном микроскопе CarlZeiss 50 с энергодисперсионной приставкой X-Max 80. На рис. 25 и 26 приведены СЭМ-фотографии недопированного TiO_2 , $\text{Dy}(2,2)/\text{TiO}_2$, $\text{Dy}(9,5)/\text{TiO}_2$ и $\text{Dy}(17,9)/\text{TiO}_2$.



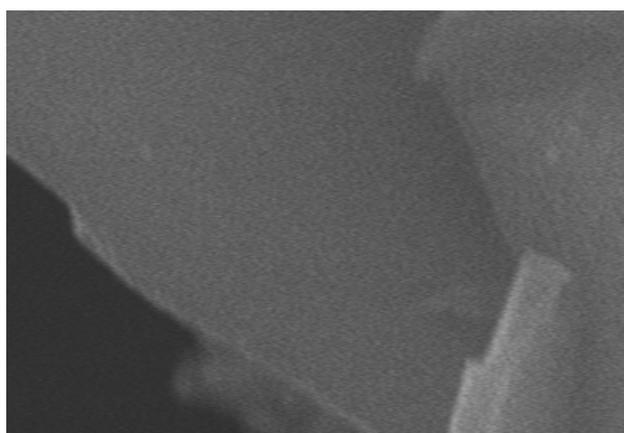
a

1 μm



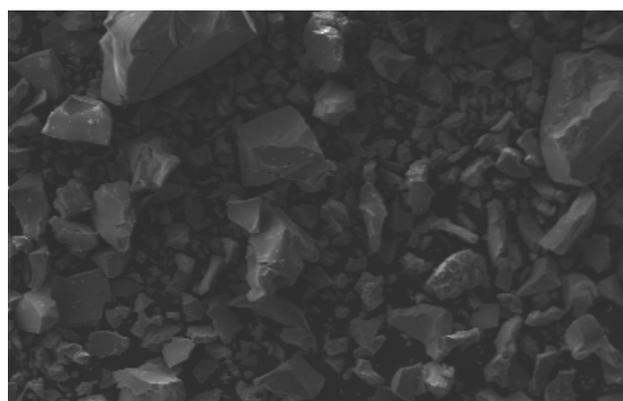
b

100 μm



c

1 μm



d

100 μm

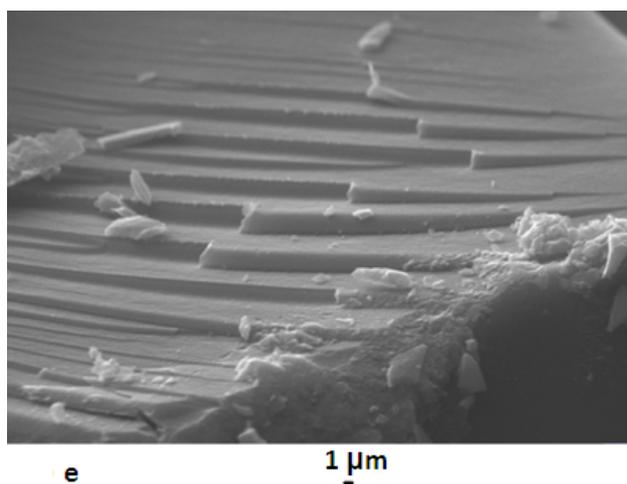


Рис. 25. СЭМ фотографии полученных образцов диоксида титана (**a, b** TiO_2 **c, d** $\text{Dy}(2,2)/\text{TiO}_2$ **e** $\text{Dy}(9,5)/\text{TiO}_2$) [148].

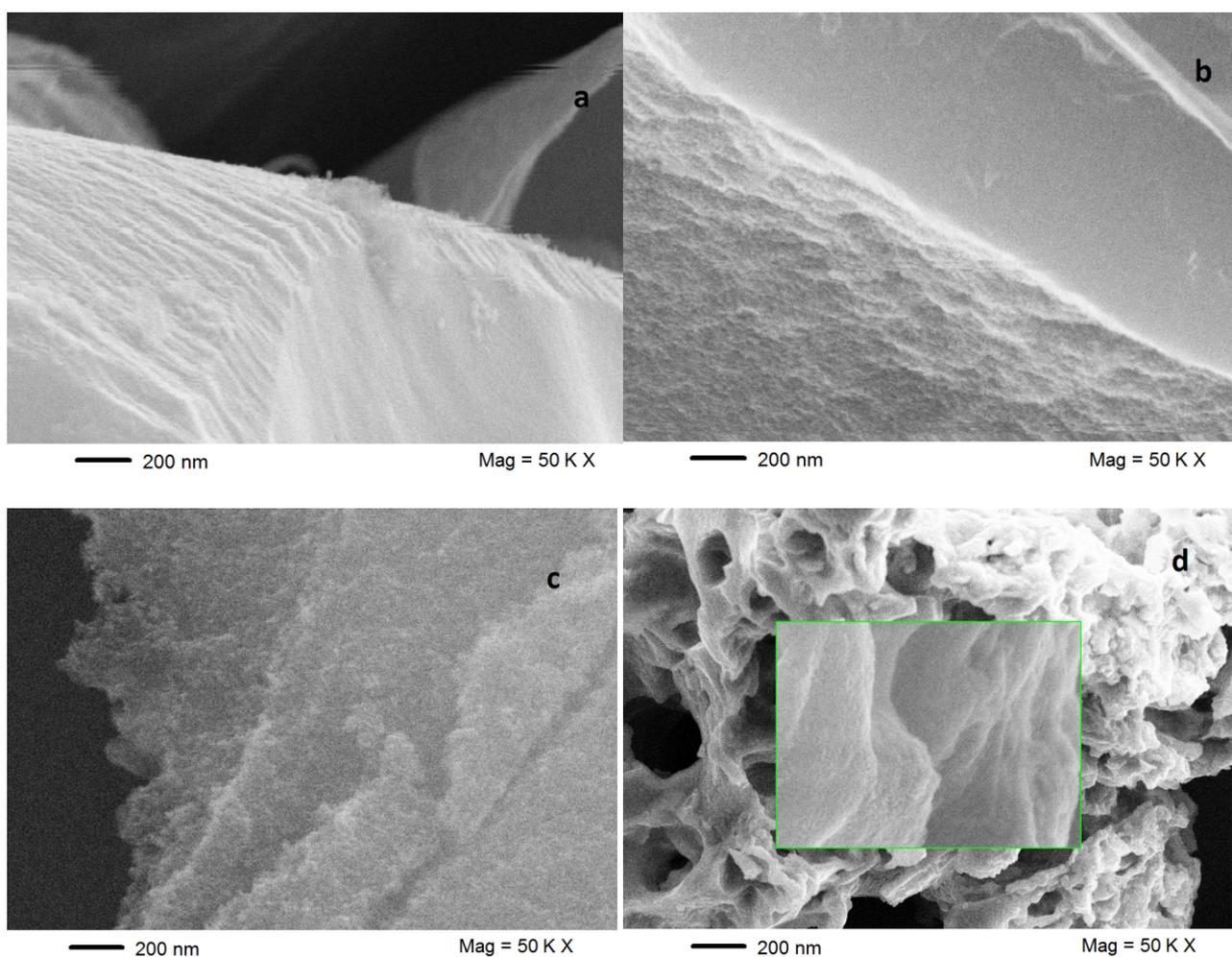


Рис. 26. СЭМ фотографии синтезированных образцов диоксида титана (**a** TiO_2 , **b** $\text{Dy}(2,2)/\text{TiO}_2$, **c** $\text{Dy}(9,5)/\text{TiO}_2$, **d** $\text{Dy}(17,9)/\text{TiO}_2$) [148].

Выявлено, что образцы состоят из агрегатов частиц со средним размером до 500 мкм неправильной формы. Видно, что морфология поверхности разных образцов отличается друг от друга. Можно предположить, что с увеличением количества диспрозия структура становится более рыхлой и аморфной [148].

3.2. Низкотемпературная адсорбция-десорбция азота

Для изучения текстурных характеристик синтезированных образцов использовали метод низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на адсорбционном порозиметре Quantochrome Autosorb-1. Для определения удельной поверхности использовали модель BET. Общий объем пор и распределение пор по размерам рассчитывали по кривой десорбции с использованием моделей ВЖН и DFT.

На рис. 27 - 32 показаны изотермы адсорбции и десорбции азота и распределение пор по размерам синтезированных образцов. Текстурные характеристики полученных образцов приведены в таблице 5.

Для всех изотерм характерно наличие петель гистерезиса, что является характерной особенностью изотерм Ленгмюра IV типа и свидетельствует о том, что все синтезированные образцы являются мезопористыми материалами [153]. Петли гистерезиса можно отнести к типу А по де Буру, что свидетельствует о цилиндрической форме пор в синтезированных образцах.

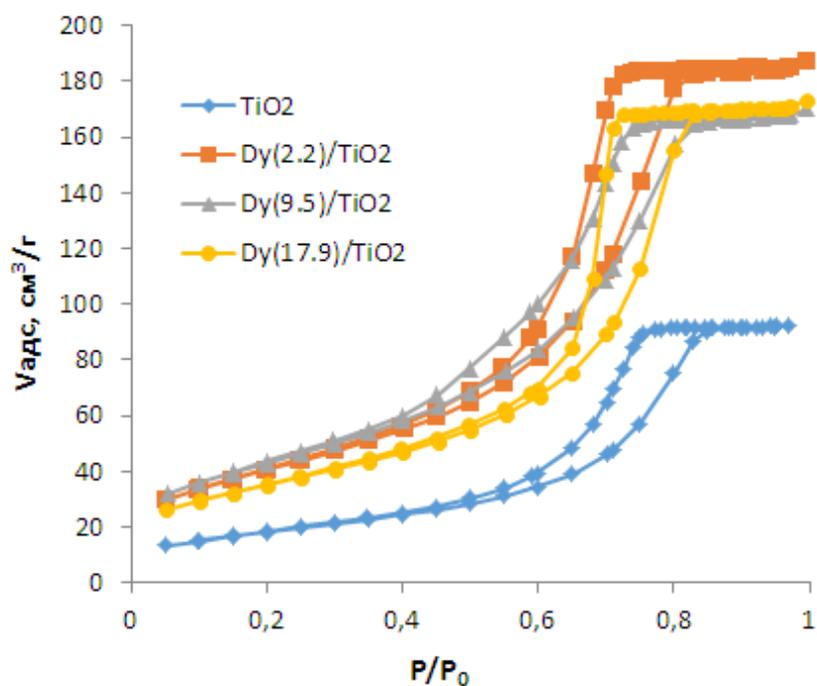


Рис. 27. Изотермы адсорбции и десорбции азота образцов TiO_2 и Dy/TiO_2 с различной концентрацией диспрозия (TiO_2 ; $\text{Dy}(2.2)/\text{TiO}_2$; $\text{Dy}(9.5)/\text{TiO}_2$; $\text{Dy}(17.9)/\text{TiO}_2$).

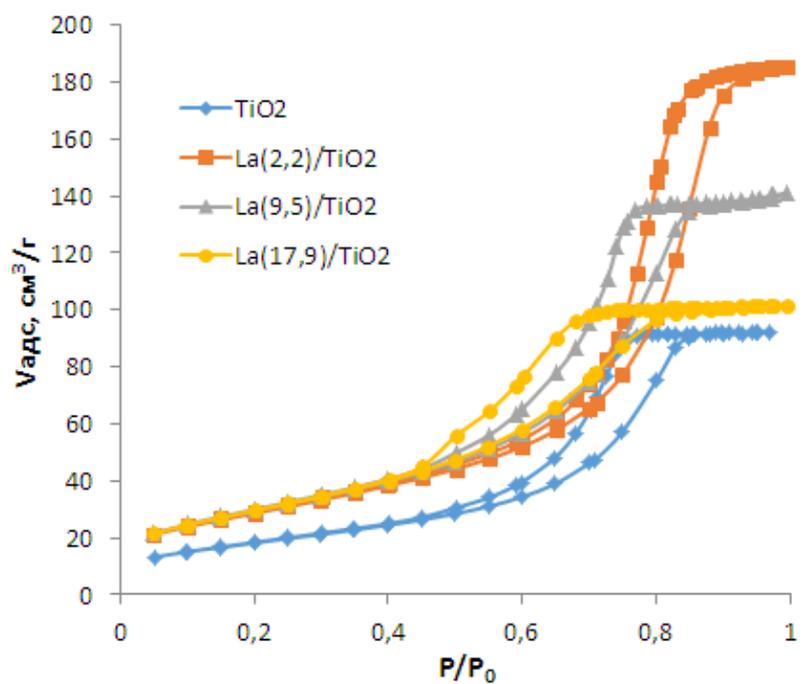


Рис. 28. Изотермы адсорбции и десорбции образцов недопированного TiO_2 , и TiO_2 , допированного лантаном (TiO_2 ; $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$; $\text{La}(9.5)/\text{TiO}_2$; $\text{La}(17.9)/\text{TiO}_2$).

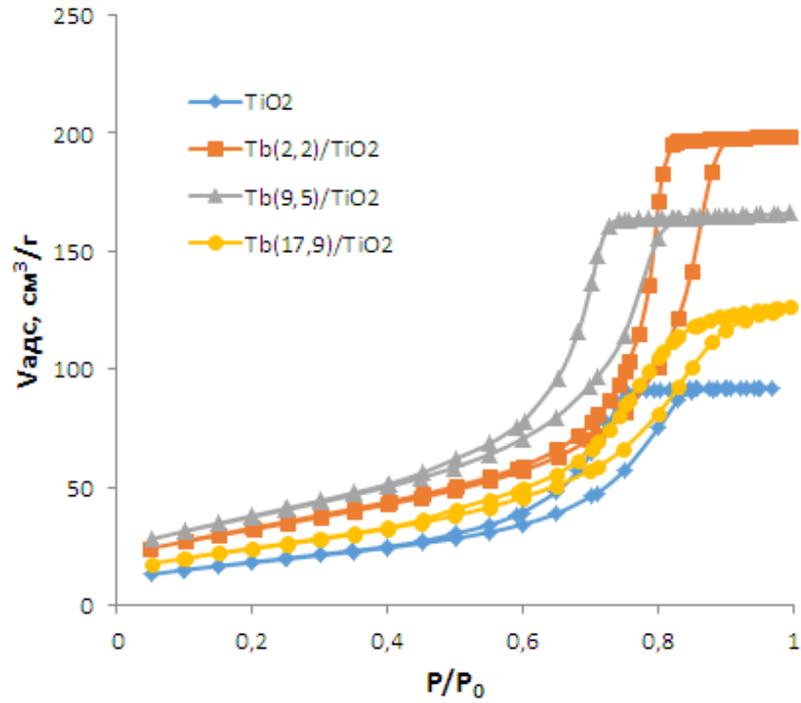


Рис. 29. Изотермы адсорбции и десорбции образцов недопированного TiO_2 , и TiO_2 , допированного тербием (TiO_2 , $\text{Tb}(2.2)/\text{TiO}_2$, $\text{Tb}(9.5)/\text{TiO}_2$ и $\text{Tb}(17.9)/\text{TiO}_2$).

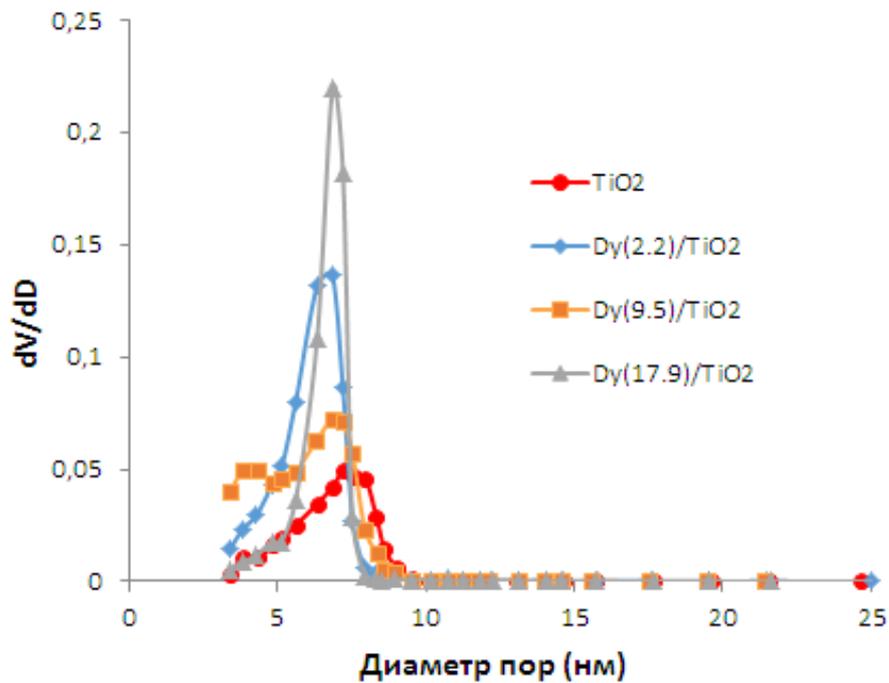


Рис. 30. Распределение пор по размерам (ВНН метод) для образцов TiO_2 , $\text{Dy}(2.2)/\text{TiO}_2$, $\text{Dy}(9.5)/\text{TiO}_2$ и $\text{Dy}(17.9)/\text{TiO}_2$.

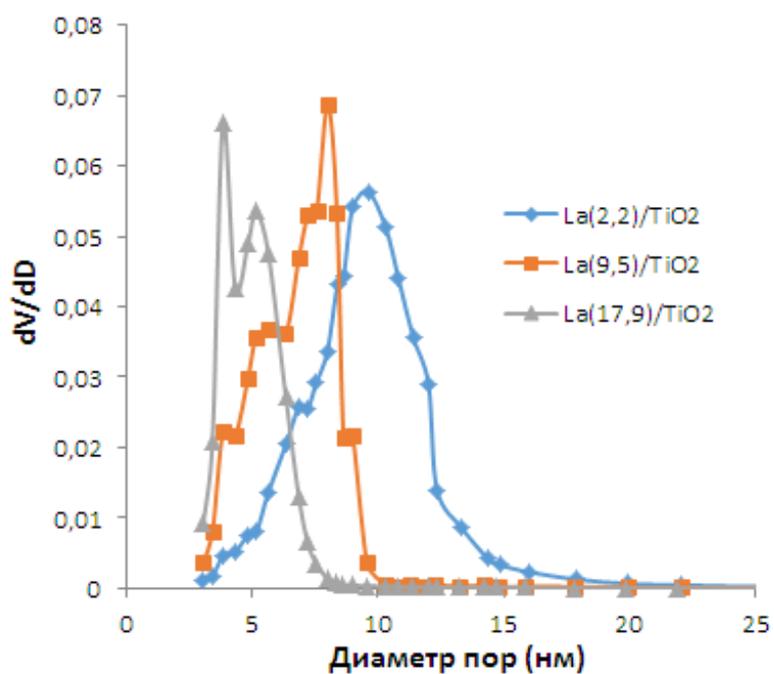


Рис. 31. Распределение пор по размерам для образцов TiO_2 , $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$, $\text{La}(9.5)/\text{TiO}_2$ и $\text{La}(17.9)/\text{TiO}_2$.

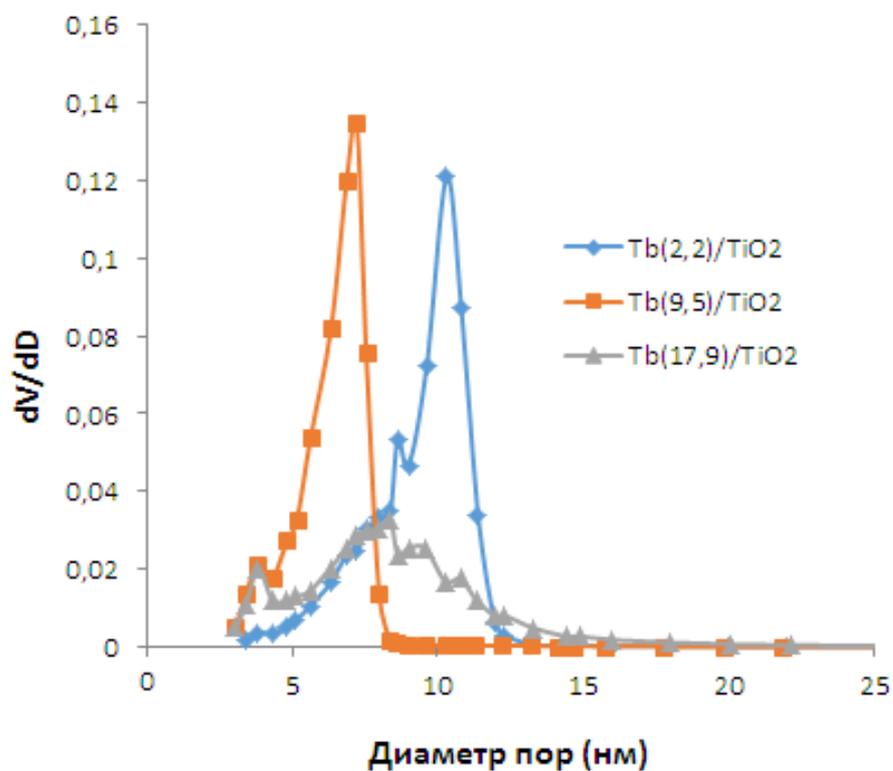


Рис. 32. Распределение пор по размерам для образцов TiO_2 , $\text{Tb}(2.2)/\text{TiO}_2$, $\text{Tb}(9.5)/\text{TiO}_2$ и $\text{Tb}(17.9)/\text{TiO}_2$.

Таблица 5. Величины удельной площади поверхности и текстурных характеристик пор.

Образец	S BET (м ² /г)	V _{пор} ВЖ des (см ³ /г)	D _{эф.} ВЖ des (нм)	D _{эф.} DFT (нм)	V _{пор} DFT (см ³ /г)
TiO ₂	67	0,154	3,831/7,221	6,225	0,137
Dy(2.2)/TiO ₂	148	0,310	6,844	5,270	0,280
Dy(9.5)/TiO ₂	156	0,268	3,823/6,849	5,270	0,252
Dy(17.9)/TiO ₂	127	0,283	6,852	5,270	0,258
La(2.2)/TiO ₂	104	0,296	9,608	7,795	0,278
La(9.5)/TiO ₂	108	0,229	7,997	6,811	0,207
La(17.9)/TiO ₂	108	0,163	3,833	4,752	0,149
Tb(2.2)/TiO ₂	117	0,314	10,308	8,154	0,299
Tb(9.5)/TiO ₂	136	0,268	7,218	6,225	0,246
Tb(17.9)/TiO ₂	88	0,200	8,371	7,124	0,188

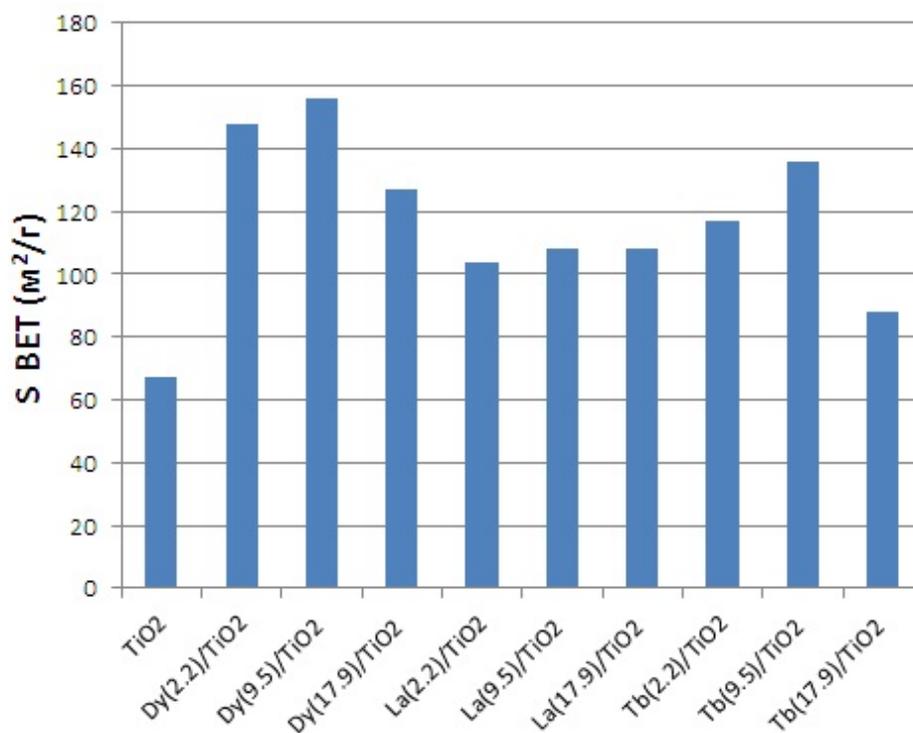


Рис. 33. Диаграмма зависимости влияния допанта на удельную площадь поверхности допированных образцов TiO₂.

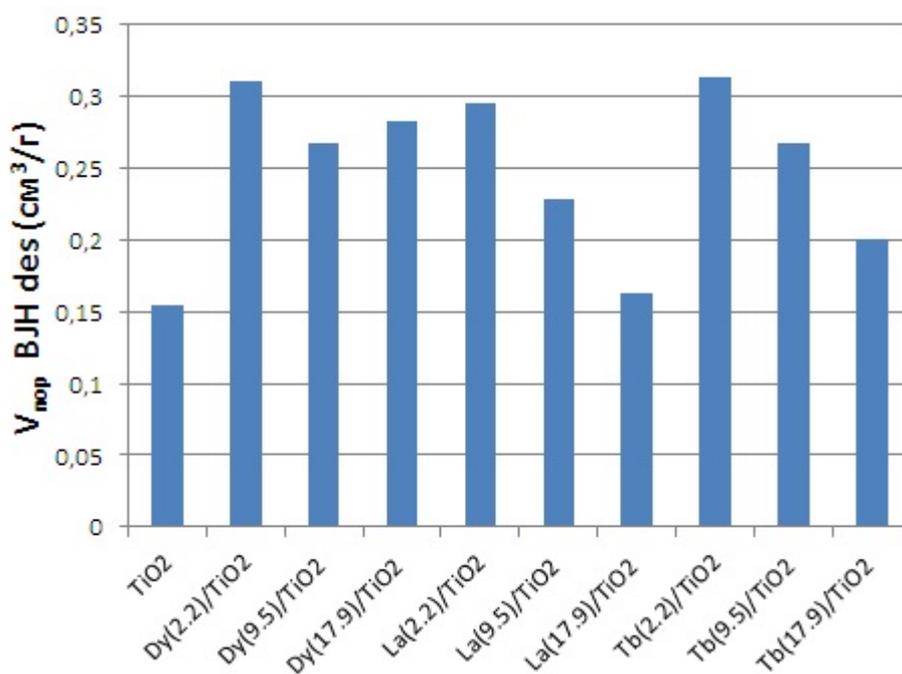


Рис. 34. Влияние допанта на общий объем пор (BН des) допированных образцов TiO₂.

Удельная площадь поверхности всех допированных образцов увеличивается по сравнению с недопированным TiO_2 . Наибольшую удельную поверхность имеет образец $\text{Dy}(9,5)/\text{TiO}_2$ ($156 \text{ м}^2/\text{г}$). При увеличении количества легирующей примеси до 17,9 масс.% площадь поверхности $\text{Dy}(17,9)/\text{TiO}_2$ уменьшается до $127 \text{ м}^2/\text{г}$. В случае допирования TiO_2 тербием, максимальную удельную поверхность также имеет образец, содержащий 9,5 масс.% тербия ($136 \text{ м}^2/\text{г}$). Образцы TiO_2 , допированные диспрозием обладают наибольшими удельными площадями поверхности, по сравнению с образцами, допированными аналогичными количествами лантана и тербия. Объем пор всех допированных образцов также увеличивается по сравнению с объемом пор недопированного TiO_2 . Наибольшими объемами пор обладают образцы, содержащие 2,2 масс.% допанта. В случаях, когда допантами являются тербий и лантан объем пор равномерно уменьшается с увеличением их содержания. Образцы $\text{Dy}(2,2)/\text{TiO}_2$ и $\text{Dy}(17,9)/\text{TiO}_2$ характеризуются мономодальным распределением пор по размерам, образцы $\text{Dy}(9,5)/\text{TiO}_2$ и TiO_2 характеризуются бимодальным распределением. Согласно расчетам методами ВЖН и DFT, эффективные диаметры пор для полученных образцов Dy/TiO_2 уменьшаются по сравнению с TiO_2 и составляют примерно 6,8 нм и 5,3 нм соответственно. Максимальный эффективный диаметр пор наблюдается у образца $\text{Tb}(2,2)/\text{TiO}_2$ и составляет 10,3 нм [147, 148].

3.3. Спектрофотометрия диффузного отражения в УФ и видимой областях

Для оценки оптического поглощения синтезированных образцов в видимой области спектра были получены спектры диффузного отражения. Спектры регистрировали на спектрофотометре Thermo Scientific Evolution 201 с интегрирующей сферой. Для оценки ширины запрещенной зоны по спектрам поглощения использовали метод Tauc Plot [149]. На рис. 35, 37 и 38

представлены спектры поглощения чистого и допированных диспрозием, лантаном и тербием образцов диоксида титана.

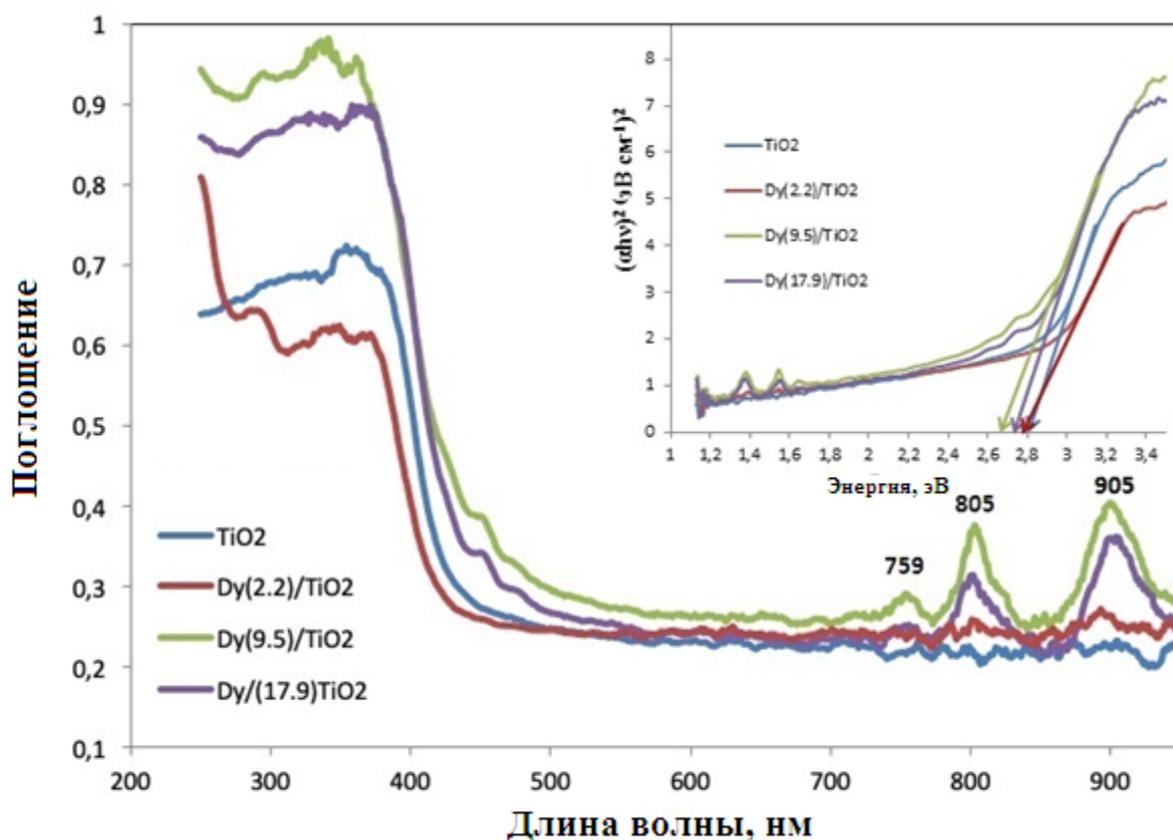


Рис. 35. Спектры диффузного отражения в УФ и видимой областях образцов TiO₂, Dy(2.2)/TiO₂, Dy(9.5)/TiO₂ и Dy(17.9)/TiO₂.

Для допированных диспрозием образцов диоксида титана в спектрах наблюдаются пики поглощения при 759, 805 и 905 нм, соответствующие переходу из основного состояния Dy³⁺ в возбужденные состояния ⁶F_{3/2}, ⁶F_{5/2} и ⁶F_{7/2} соответственно [154]. Установлено, что в образцах Dy(9,5)/TiO₂ и Dy(17,9)/TiO₂ наблюдается увеличение поглощения в видимом диапазоне света по сравнению с недопированным образцом диоксида титана. Увеличение поглощения в видимой области спектра подтверждается также сужением ширины запрещенной зоны (E_g), значения которой были рассчитаны по методу Тауца [149]. Энергии E_g приведены в табл. 7. Допирование катионами металлов приводит к появлению дополнительных

уровней в запрещенной зоне TiO_2 . Это связано с переносом заряда от 4f-электронов редкоземельных элементов в зону проводимости или валентную зону TiO_2 . По сравнению с нелегированным TiO_2 ширина запрещенной зоны образцов Dy/TiO_2 уменьшилась за счет расширения спектров поглощения в длинноволновую область и уменьшения уровня энергии Ферми.

Таблица 6. Значение величин энергий запрещенной зоны для синтезированных образцов TiO_2 и Dy/TiO_2 .

Образец	E_g , эВ
TiO_2	2,83
$\text{Dy}(2.2)/\text{TiO}_2$	2,78
$\text{Dy}(9.5)/\text{TiO}_2$	2,67
$\text{Dy}(17.9)/\text{TiO}_2$	2,76

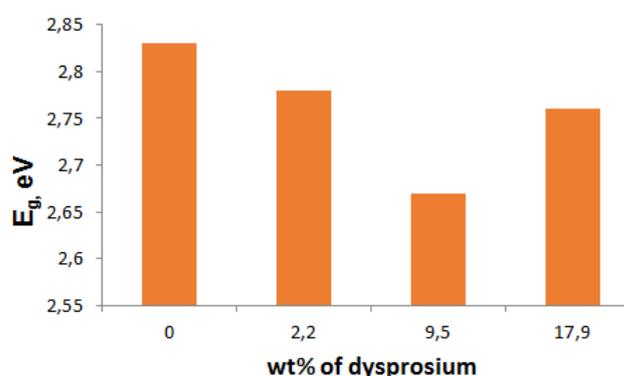


Рис. 36. Влияние количества диспрозия на E_g образцов TiO_2 и Dy/TiO_2 .

Выявлено, что недопированный образец диоксида титана характеризуется малой шириной запрещенной зоны, которая для чистого TiO_2 обычно составляет от 2,9 до 3,2 эВ. Низкий E_g для немодифицированного диоксида титана может быть связан с методом получения диоксида титана; в частности, синтез проводили при низких

значениях pH и высоких температурах отжига. Образец Dy(9.5)/TiO₂ характеризуется наибольшим сдвигом спектра в видимую область и меньшей энергией запрещенной зоны.

Из анализа приведенных данных можно предположить, что допирование диоксида титана диспрозием позволяет использовать полученные материалы для фотоокисления органических соединений с использованием видимого спектра излучения.

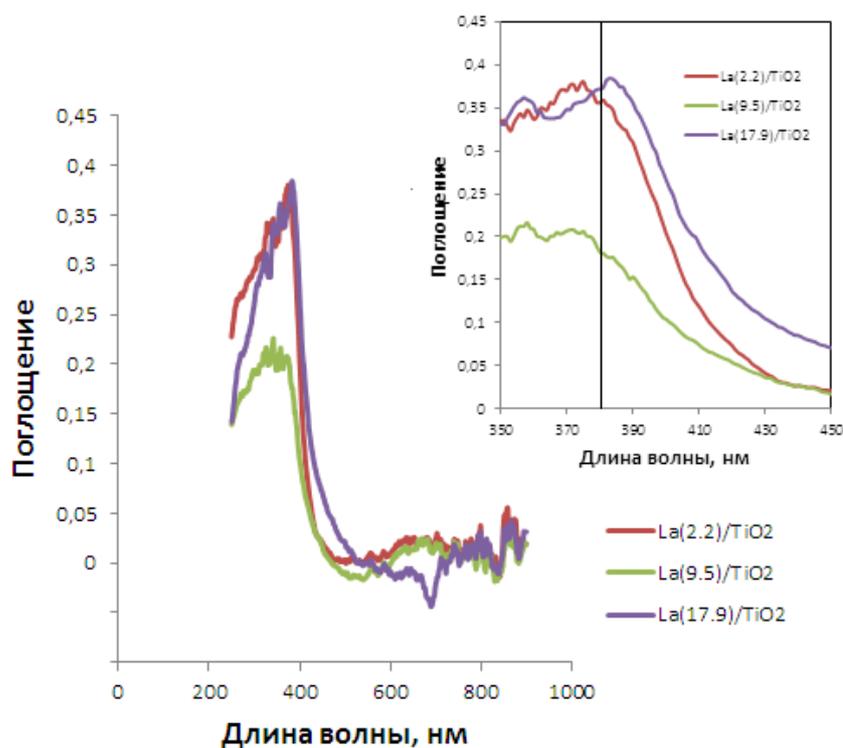


Рис. 37. Спектры диффузного отражения в УФ и видимой областях образцов La(2.2)/TiO₂, La(9.5)/TiO₂ и La(17.9)/TiO₂.

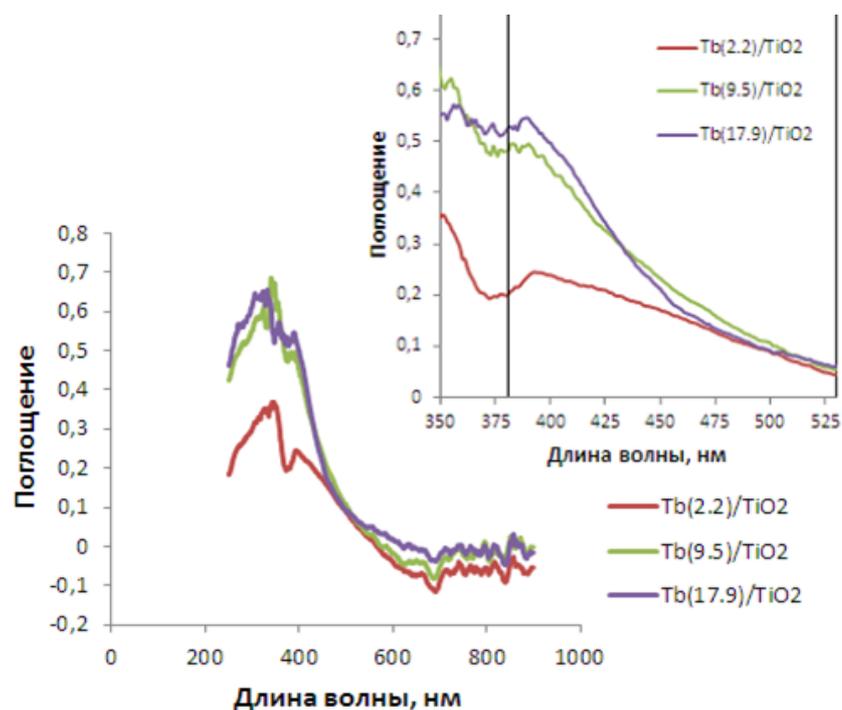


Рис. 38. Спектры диффузного отражения в УФ и видимой областях образцов $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$, $\text{La}(9.5)/\text{TiO}_2$ и $\text{La}(17.9)/\text{TiO}_2$.

Образцы допированные лантаном поглощают излучение в видимой части зоны спектра. На участке спектра наблюдается отрицательное поглощение. Такой эффект возможен, когда в поглощающей среде создана инверсия населенности, т.е. число возбужденных состояний на верхнем уровне превосходит число основных состояний на нижнем уровне, интенсивность выходящего света превосходит интенсивность падающего. Наибольшее поглощение видимого света характерно для образца $\text{La}(17.9)/\text{TiO}_2$. Увеличение поглощения в видимом диапазоне спектра подтверждается также сужением ширины запрещенной зоны (E_g). Величины энергий запрещенных зон приведены в таблице 7.

Аналогичный эффект наблюдается на диоксиде титана, допированном тербием. В этом случае также происходит поглощение образцов в видимом спектре излучения.

Таблица 7. Значения величин энергии запрещенных зон для синтезированных образцов диоксида титана, допированных лантаном.

Образец	E_g , эВ
La-TiO ₂ (2.2)	2.98
La-TiO ₂ (9.5)	2.96
La-TiO ₂ (17.9)	2.90

3.4. Изучение структуры образцов диоксида титана, допированных лантаном, диспрозием и тербием

Для изучения структуры синтезированных образцов использовали метод рентгенофазового анализа (XRD). Анализ материалов проводили при помощи дифрактометра Rigaku Miniflex 600, оснащенного детектором с графитовым монохроматором и медным антикатодом, Cu-K α -излучением ($\lambda = 1,54187 \text{ \AA}$). Для обработки дифрактограмм использовали метод Ритвельда и программу Maud. На рис. 39-42 приведены дифрактограммы полученных образцов.

На основе полученных дифрактограмм, используя уравнение Шеррера, были рассчитаны размеры частиц. Параметры кристаллических решеток, синтезированных образцов, рассчитывали с использованием индексов Миллера для кристаллов тетрагональной системы. Полученные результаты приведены в таблице 8 и на рис. 43-45.

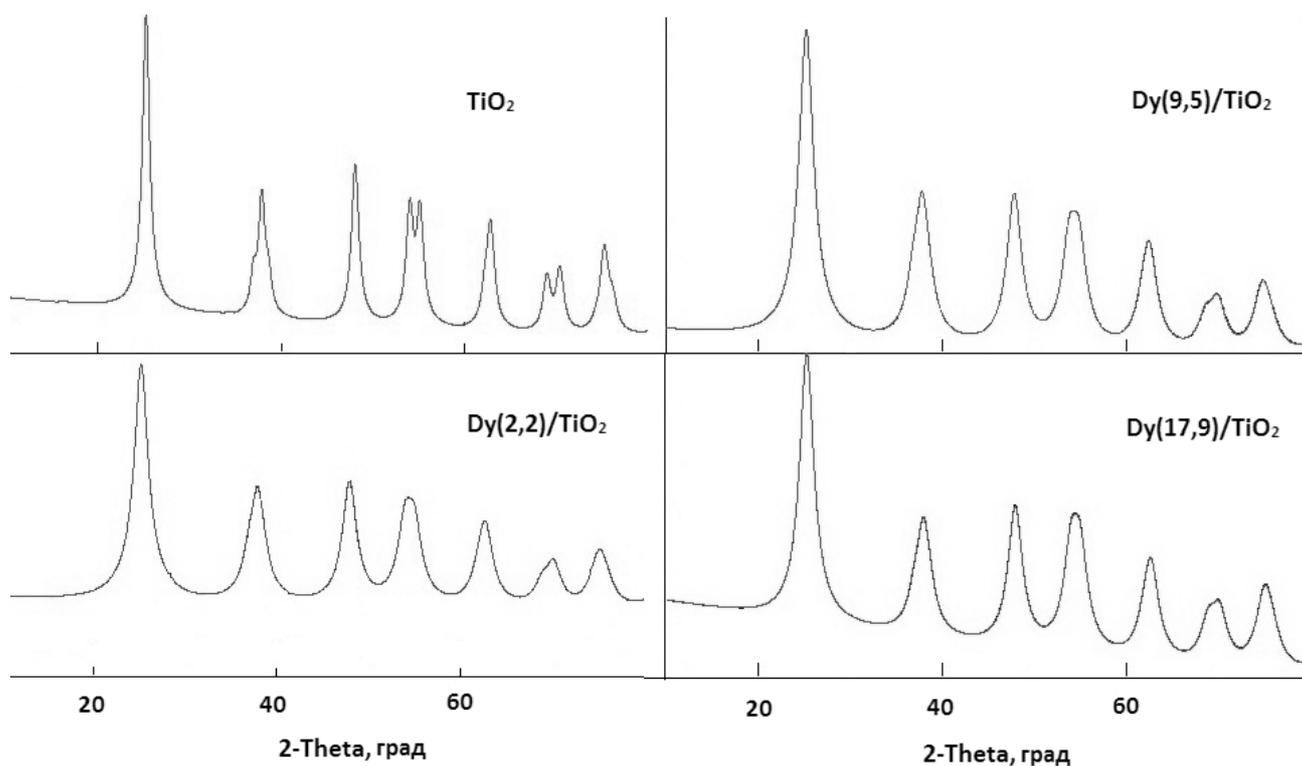


Рис. 39. Дифрактограммы для TiO_2 , $\text{Dy}(2.2)/\text{TiO}_2$, $\text{Dy}(9.5)/\text{TiO}_2$ и $\text{Dy}(17.9)/\text{TiO}_2$

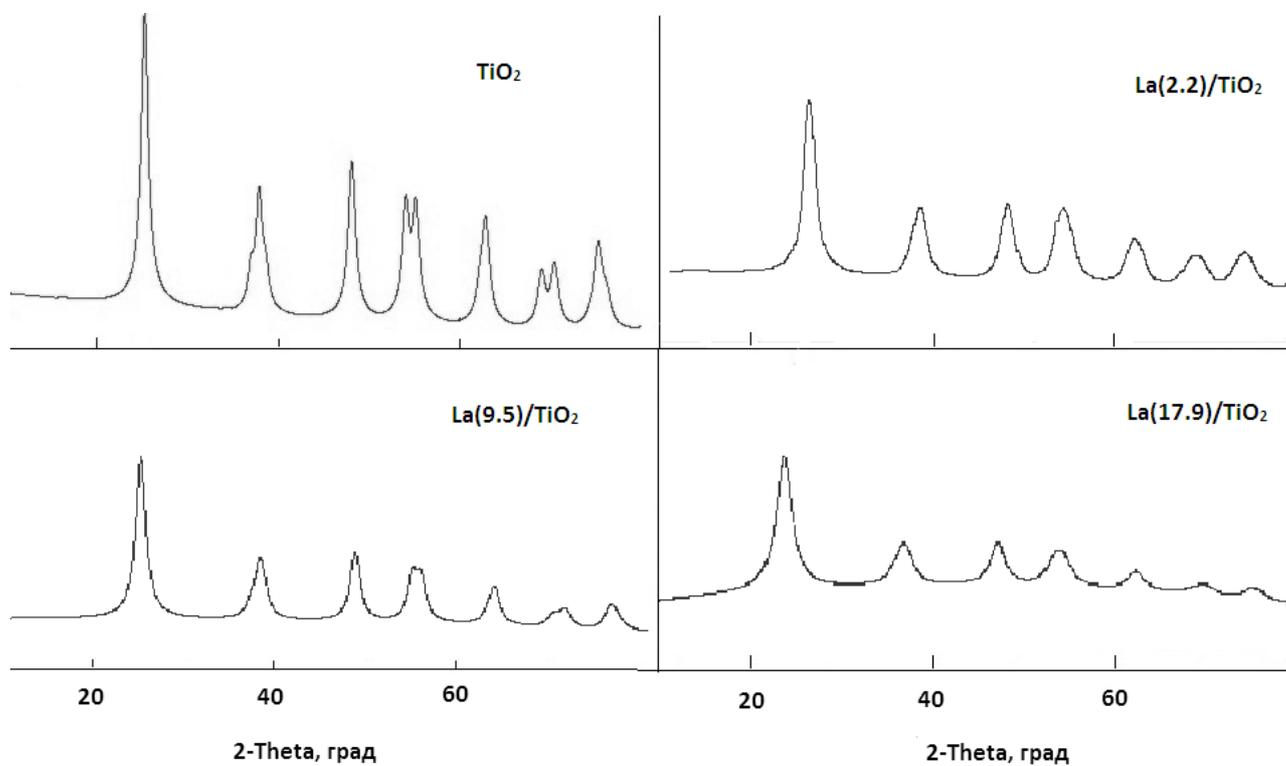


Рис. 40. Дифрактограммы синтезированных образцов TiO_2 ; $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$; $\text{La}(9.5)/\text{TiO}_2$; $\text{La}(17.9)/\text{TiO}_2$.

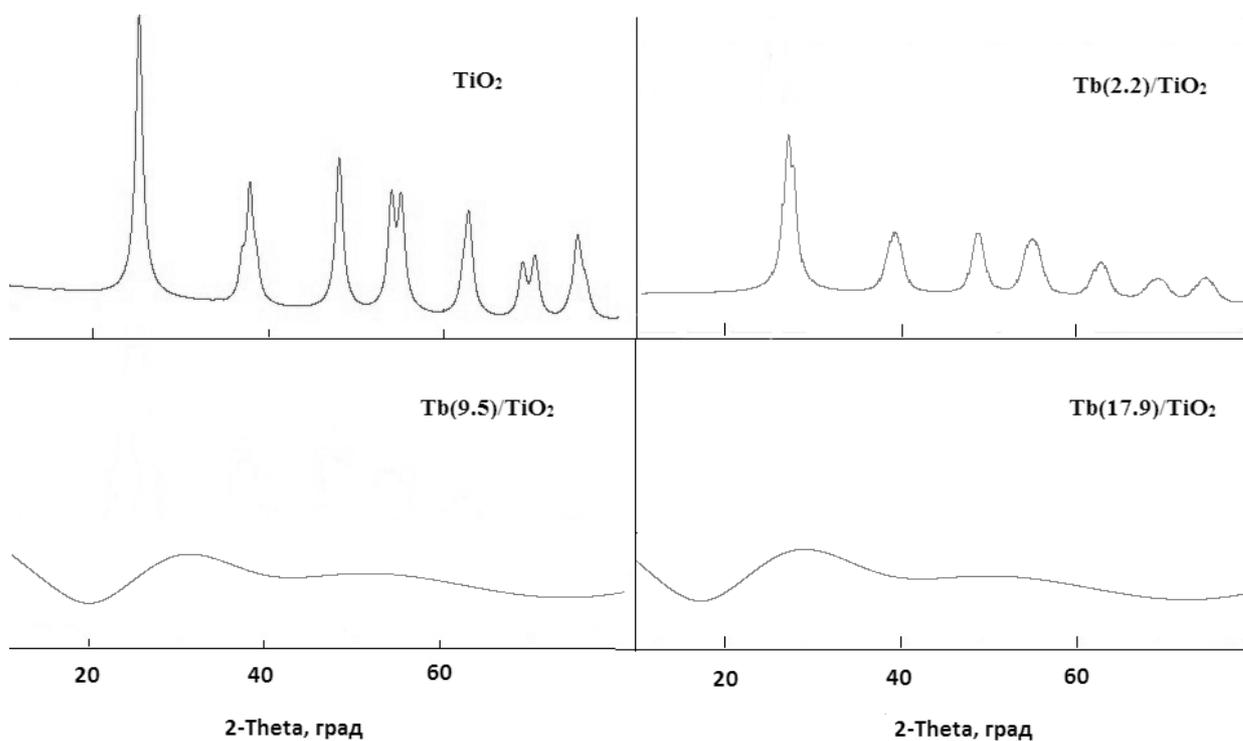


Рис. 41. Дифрактограммы полученных образцов TiO_2 ; $\text{Tb}(2.2)/\text{TiO}_2$;
 $\text{Tb}(9.5)/\text{TiO}_2$; $\text{Tb}(17.9)/\text{TiO}_2$.

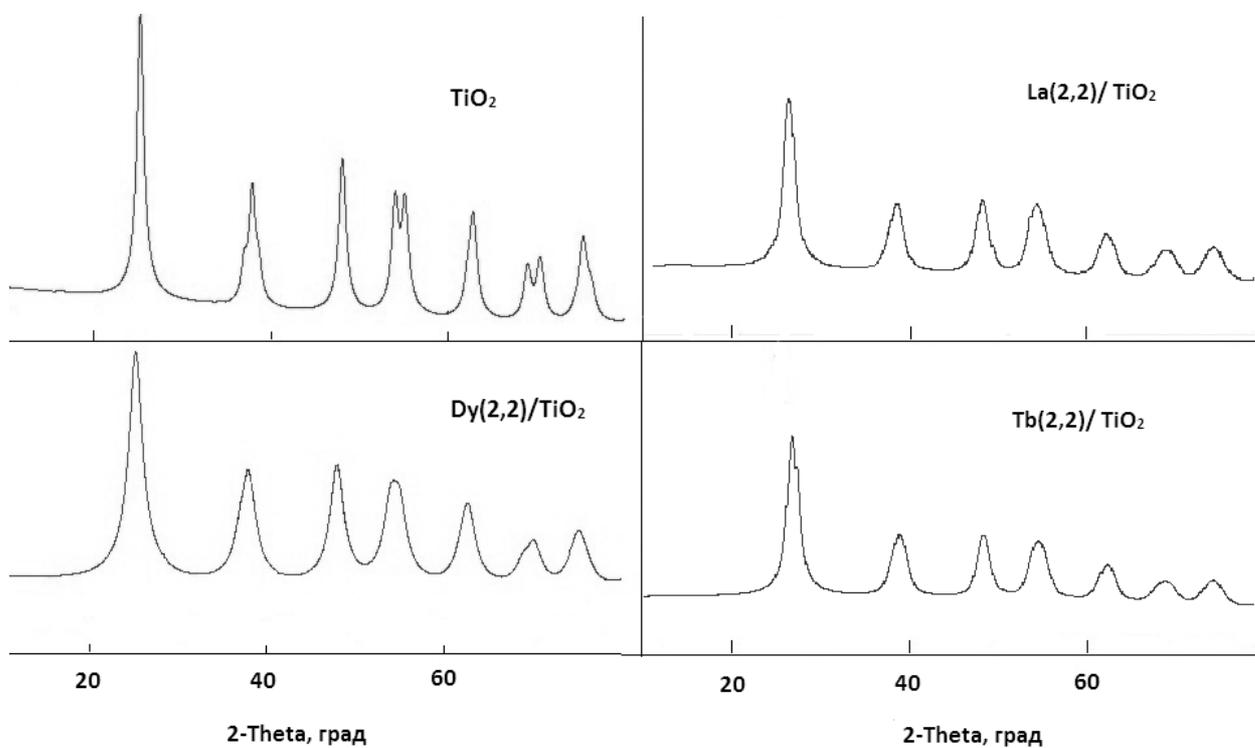


Рис. 42. Дифрактограммы синтезированных образцов TiO_2 ; $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$;
 $\text{Dy}(2.2)/\text{TiO}_2$; $\text{Tb}(2.2)/\text{TiO}_2$.

На дифрактограммах синтезированных образцов TiO_2 , $\text{Dy}(2.2)/\text{TiO}_2$, $\text{Dy}(9.5)/\text{TiO}_2$, $\text{Dy}(17.9)/\text{TiO}_2$, $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$, $\text{La}(9.5)/\text{TiO}_2$, $\text{La}(17.9)/\text{TiO}_2$ и $\text{Tb}(2.2)/\text{TiO}_2$ наблюдаются сигналы только при углах (2θ) $25,2^\circ$, $37,8^\circ$, $48,0^\circ$, $53,9^\circ$, $55,0^\circ$, $62,6^\circ$, $68,9^\circ$, $70,2^\circ$ и $75,2^\circ$, что соответствует рефлексам диоксида титана типа анатаза (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215) соответственно (JCPDS № 21- 1272). На дифрактограммах этих образцов не обнаружено ярко выраженных рефлексов, характерных для фаз Dy_2O_3 , La_2O_3 и Tb_2O_3 . Для образцов $\text{Tb}(9.5)/\text{TiO}_2$ и $\text{Tb}(17.9)/\text{TiO}_2$ при введении допанта тербия наблюдается разрушение структуры TiO_2 , на дифрактограммах этих образцов не обнаружено рефлексов, характерных для фазы анатаза.

Таблица 8. Параметры кристаллических решеток и размеры частиц синтезированных образцов.

Образец	Параметры решетки a=b	Параметр решетки c	Размер частиц (нм)
TiO_2	3,7860	9,4948	16,9
$\text{Dy}(2.2)/\text{TiO}_2$	3,7935	9,4841	7,6
$\text{Dy}(9.5)/\text{TiO}_2$	3,8037	9,5192	7,2
$\text{Dy}(17.9)/\text{TiO}_2$	3,7944	9,4822	7,0
$\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$	3,7861	9,4616	10,0
$\text{La}(9.5)/\text{TiO}_2$	3,7918	9,4800	11,8
$\text{La}(17.9)/\text{TiO}_2$	3,8139	9,5370	6,5
$\text{Tb}(2.2)/\text{TiO}_2$	3,7876	9,4746	10,6

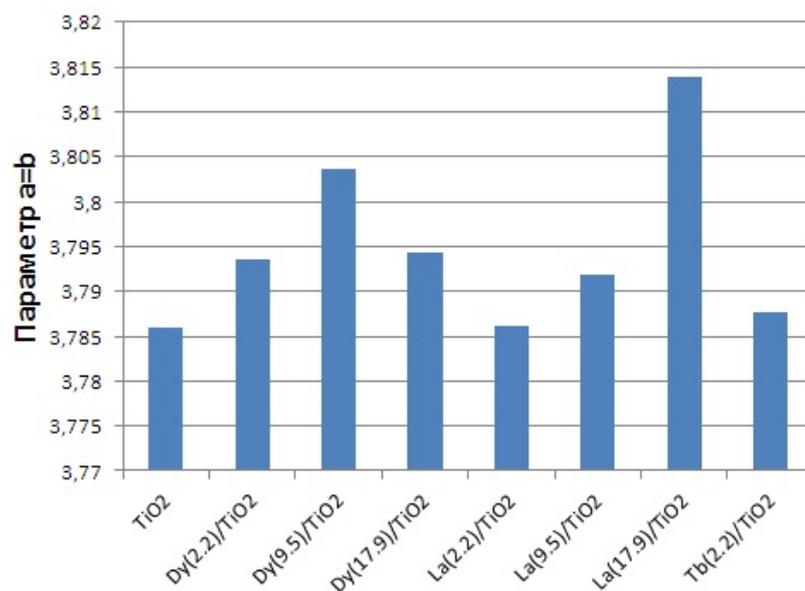


Рис. 43. Диаграмма зависимости влияния допанта на параметры $a=b$ кристаллической решетки допированных образцов TiO_2 .

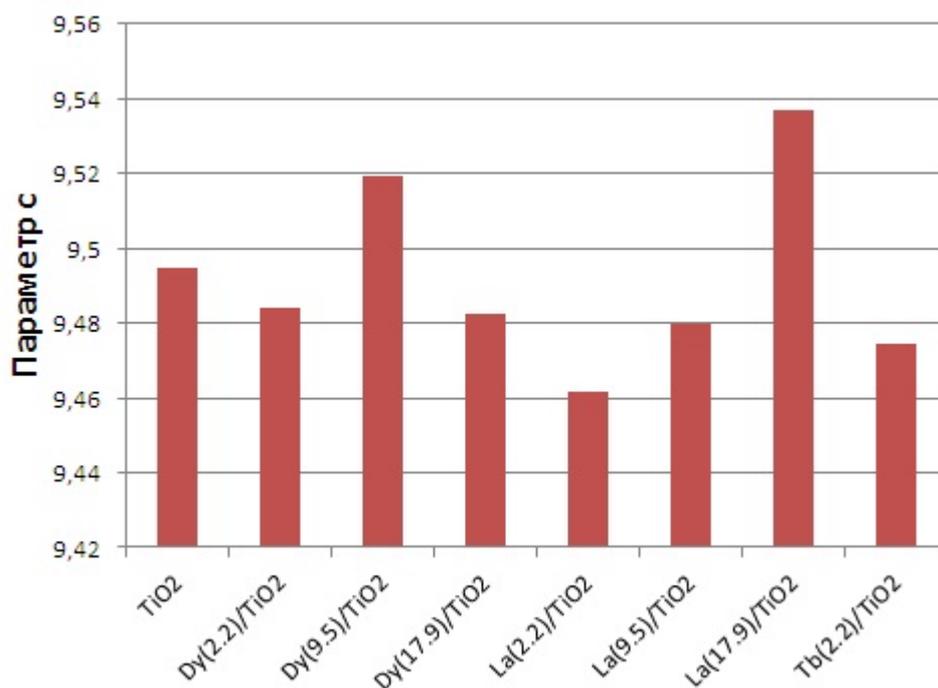


Рис. 44. Диаграмма зависимости влияния допанта на параметр c кристаллической решетки допированных образцов TiO_2 .

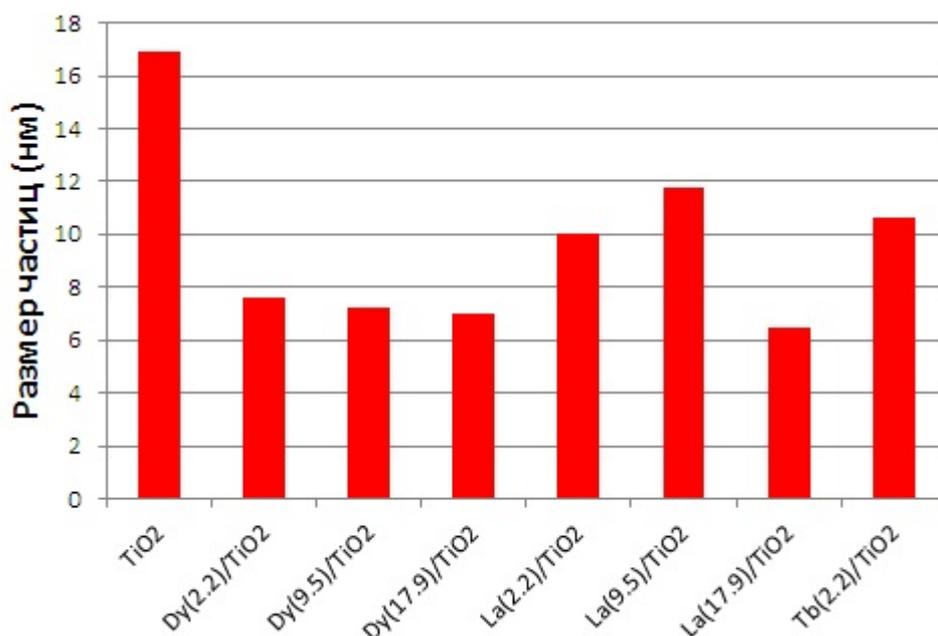


Рис. 45. Диаграмма зависимости влияния допанта на размер частиц допированных образцов TiO₂.

На дифрактограммах легированных образцов Dy(2.2)/TiO₂, Dy(9.5)/TiO₂, Dy(17.9)/TiO₂, La(2.2)/TiO₂, La(9.5)/TiO₂, La(17.9)/TiO₂ и Tb(2.2)/TiO₂ наблюдаются только рефлексы, характерные для фазы анатаза, что может свидетельствовать о статистическом расположении Dy³⁺, La³⁺ и Tb³⁺ в междоузлиях или на поверхности кристаллитов TiO₂. На дифрактограммах образцов Tb(9.5)/TiO₂ и Tb(17.9)/TiO₂ не обнаружено рефлексов, характерных для фазы анатаза, что говорит о разрушении структуры при введении большого количества ионов тербия. Произвести расчет параметров кристаллической решетки и размера кристаллитов для этих образцов было невозможно.

Размер кристаллитов всех допированных образцов уменьшился по сравнению с недопированным TiO₂. Уменьшение размера кристаллитов можно объяснить присутствием ионов допантов на поверхности граней диоксида титана, что, вероятно, препятствует росту кристаллитов. В процессе допирования структуры TiO₂ для всех образцов наблюдается увеличение параметров кристаллической решетки (a и b), что является признаком

увеличения напряжения кристаллической решетки анатаза, и, вероятно, это связано с расположением ионов допантов в междоузлиях кристаллитов диоксида титана [152]. Таким образом, из анализа рентгеновских данных можно предположить, что процесс легирования связан со статистическим распределением Dy^{3+} , La^{3+} и Tb^{3+} в междоузлиях и на поверхности кристаллитов диоксида титана.

Наличие атомов диспрозия в образцах полученного допированного диоксида титана подтверждено рентгенофлуоресцентным методом XRF на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализаторе БРА-18. На рис. 46 приведен спектр XRF образца $Dy(9,5)/TiO_2$ (аналогичные спектры наблюдаются для образцов $Dy(2,2)/TiO_2$ и $Dy(17,9)/TiO_2$) [147, 148].

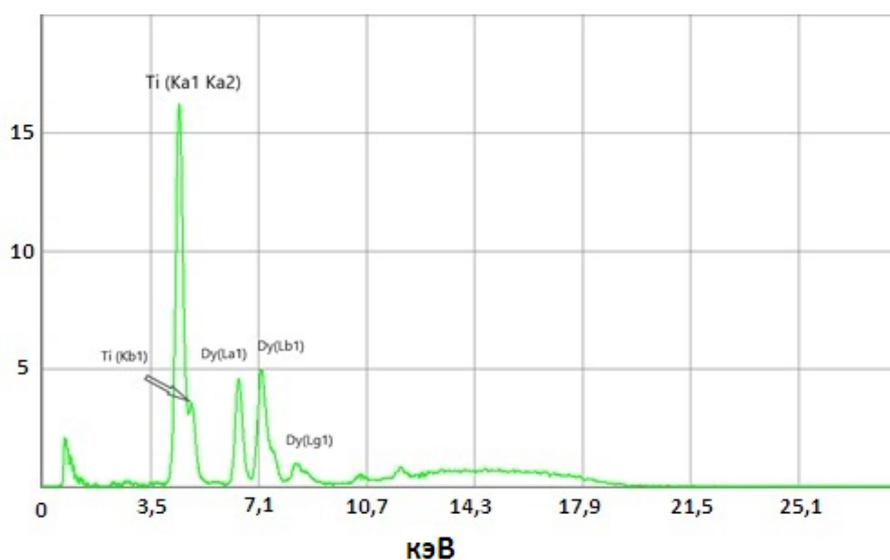
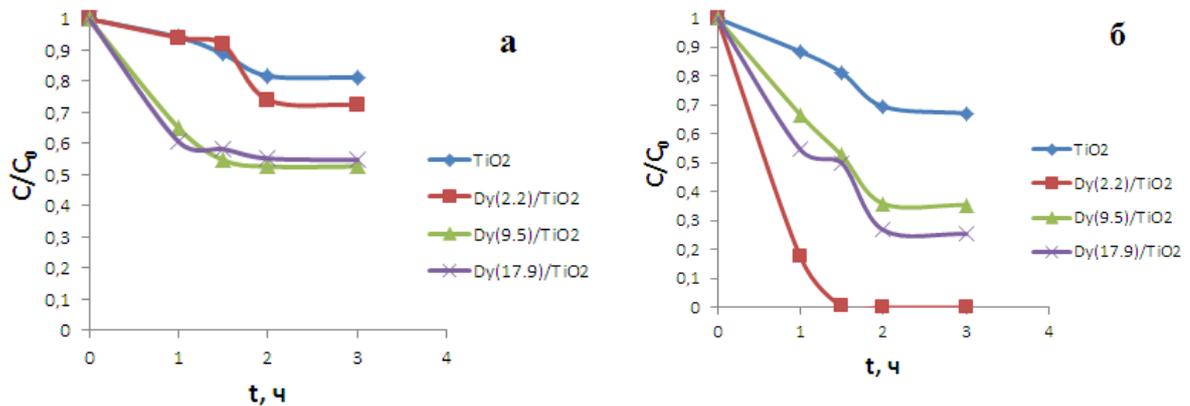


Рис. 46. XRF спектр образца $Dy(9,5)/TiO_2$ [147, 148].

Глава 4. ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ НА ОБРАЗЦАХ МЕЗОПОРИСТОГО ДИОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО ЛАНТАНОМ, ДИСПРОЗИЕМ И ТЕРБИЕМ

Для изучения адсорбционных свойств синтезированных мезопористых образцов диоксида титана, допированных и недопированных редкоземельными металлами, были проведены эксперименты с водными растворами красителей метилового оранжевого, ализаринового красного С, бензола, м- и о- ксилолов в темноте. Концентрацию бензола, м- и о-ксилолов в растворе определяли методом газовой хроматографии через определенные промежутки времени от начала процесса адсорбции. Концентрацию метилового оранжевого и ализаринового красного С определяли при помощи метода спектрометрии. Оптическую плотность растворов определяли при 464 нм для метилового оранжевого и 420 нм для ализаринового красного С. На рис. 47 приведены кинетические кривые адсорбции метилового оранжевого, ализарина красного С, о-ксилола, м-ксилола и бензола на TiO_2 , $\text{Dy}(2.2)/\text{TiO}_2$, $\text{Dy}(9.5)/\text{TiO}_2$ и $\text{Dy}(17.9)/\text{TiO}_2$ [147].



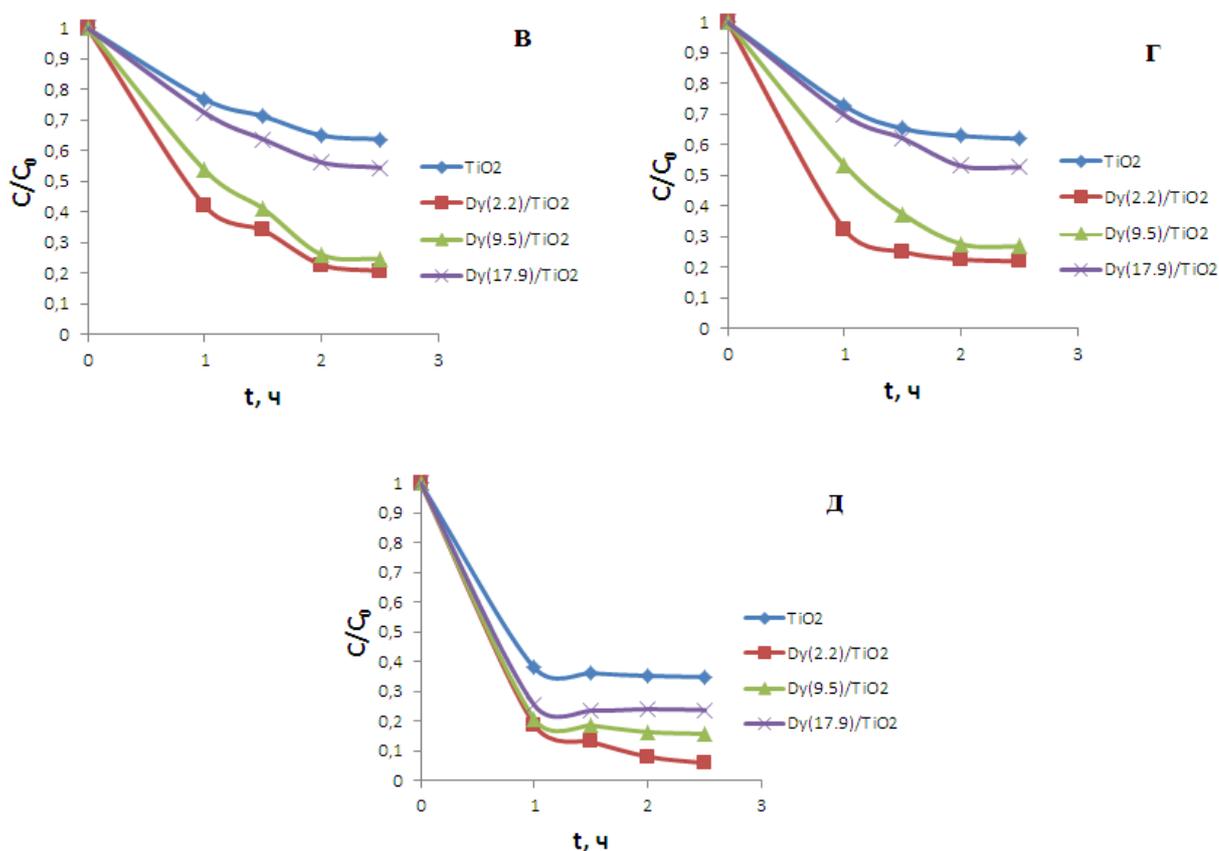


Рис. 47. Кинетические кривые адсорбции а) метилового оранжевого, б) ализаринового красного С, в) м-ксилола, г) о-ксилолов и д) бензола на недопированном и допированных диспрозием образцах TiO_2 .

Анализируя кривые, можно заметить, что самые слабые адсорбционные свойства проявляет недопированный TiO_2 , что вероятно связано с его наименьшей удельной поверхностью по сравнению с допированными образцами. Для ализарина красного С, бензола, м- и о-ксилолов самую высокую адсорбционную активность проявляет образец $Dy(2.2)/TiO_2$, концентрация м- и о-ксилолов в растворе после 2,5 часов уменьшилась на 79.2% и 78% соответственно, бензола на 94%; ализарин красный С адсорбировался полностью уже через 1,5 часа. Высокая адсорбционная способность $Dy(2.2)/TiO_2$ очевидно обусловлена его высокой удельной поверхностью ($148 \text{ м}^2/\text{г}$), большим объемом пор ($0,310 \text{ см}^3/\text{г}$) по сравнению с другими образцами. Наибольшую адсорбционную активность к метиловому оранжевому проявляют образцы мезопористого диоксида титана,

допированного 9.5% и 17.9% диспрозия. Для бензола, м- и о-ксилолов самую низкую адсорбцию среди допированных образцов показывает образец Dy(17,9)/TiO₂, что может быть связано с его самой низкой среди допированных образцов площадью удельной поверхности (127 м²/г) [147].

На рис. 48 приведены кинетические кривые адсорбции метилового оранжевого и ализарина красного С из водных растворов в отсутствие света на образцах TiO₂, допированных лантаном. Изменение концентрации красителей с течением времени определяли методом спектрофотометрии.

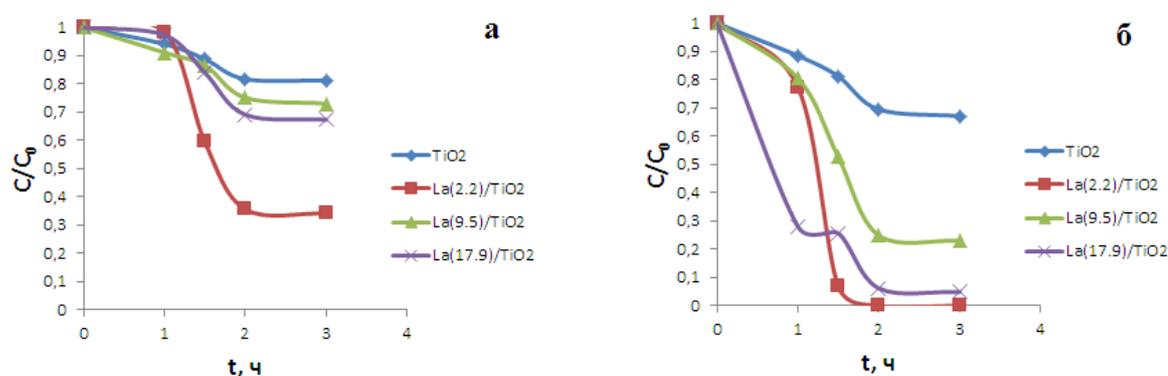


Рис. 48. Кинетические кривые адсорбции на образцах TiO₂ и La/TiO₂ а) метилового оранжевого; б) ализаринового красного С.

Адсорбционные свойства образцов La/TiO₂ при адсорбции метилового оранжевого и ализаринового красного С выше, чем «чистого» диоксида титана, что согласуется с его наименьшей площадью поверхности и наименьшим объемом пор. Через 3 часа адсорбция метилового оранжевого на недопированном образце достигает 19%, адсорбция ализаринового красного С 33%. Наибольшую адсорбционную способность среди образцов TiO₂, допированных лантаном, проявили образцы La(2.2)/TiO₂ и La(17.9)/TiO₂, как по отношению к метиловому оранжевому, так и ализарину красному С. Метилоранжевый и ализариновый красный С лучше всего адсорбировались на образце La(2.2)/TiO₂, что согласуется с его наибольшим, по сравнению с другими образцами, объемом пор. Адсорбция на La(2.2)/TiO₂

метилового оранжевого через 3 часа составила 66%, адсорбция ализаринового красного С из его водного раствора произошла полностью через 2 часа от начала процесса. Меньшую адсорбционную способность образца $\text{La}(9.5)/\text{TiO}_2$ можно объяснить тем, что морфология его поверхности такова, что не все активные центры доступны для сорбатов.

На рис. 49 и 50 приведены кривые адсорбции метилового оранжевого и ализаринового красного С на образцах диоксида титана, допированного тербием. В табл. 9 и 10 приведены сводные данные по адсорбции метилового оранжевого и ализаринового красного С на образцах недопированного TiO_2 , и TiO_2 , допированного диспрозием, тербием и лантаном.

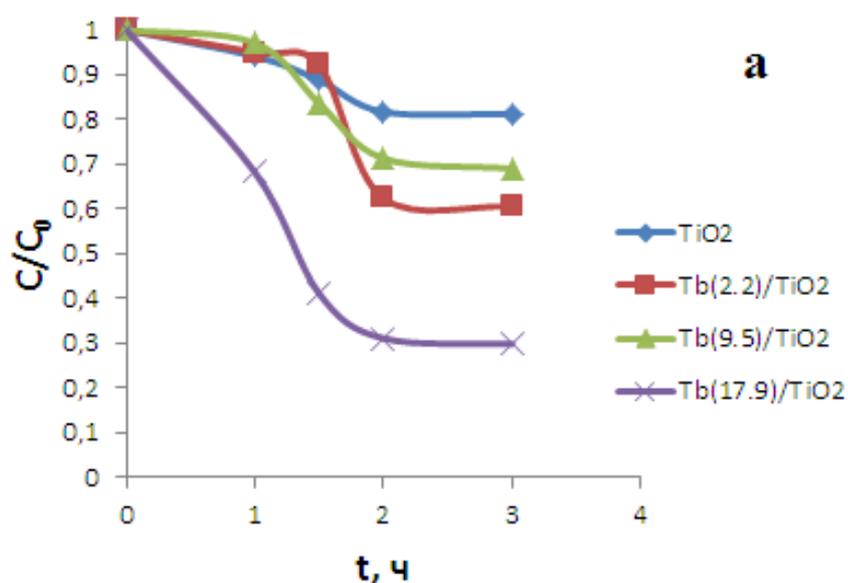


Рис. 49. Кинетические кривые адсорбции метилового оранжевого на образцах TiO_2 , $\text{Tb}(2.2)/\text{TiO}_2$, $\text{Tb}(9.5)/\text{TiO}_2$ и $\text{Tb}(17.9)/\text{TiO}_2$.

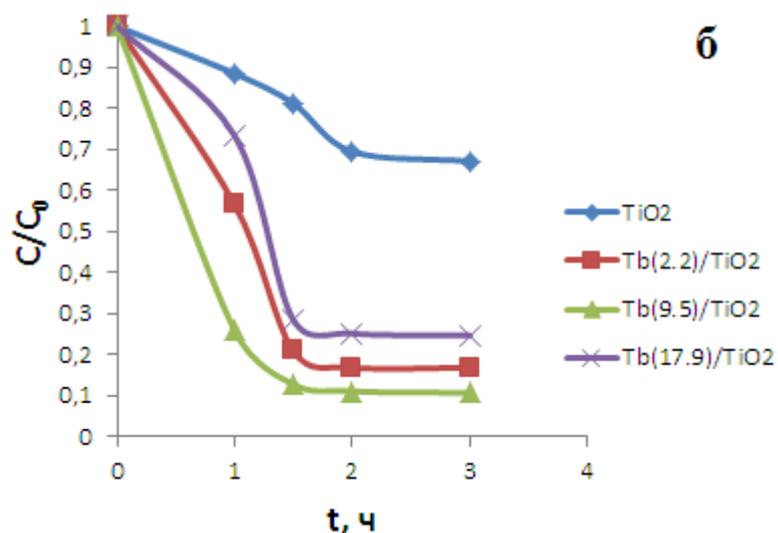


Рис. 50. Кинетические кривые адсорбции ализаринового красного С на образцах TiO_2 , $Tb(2.2)/TiO_2$, $Tb(9.5)/TiO_2$ и $Tb(17.9)/TiO_2$.

Таблица 9. Адсорбция метилового оранжевого на образцах диоксида титана, допированного редкоземельными металлами.

Образец	Адсорбция, %			
	1 час	1,5 часа	2 часа	3 часа
TiO_2	5.9	11.2	18.3	18.8
$Tb(2.2)/TiO_2$	5.0	7.9	37.6	39.5
$Tb(9.5)/TiO_2$	2.9	16.4	28.7	31.0
$Tb(17.9)/TiO_2$	31.8	58.9	68.9	70.2
$Dy(2.2)/TiO_2$	6.0	8.3	26.0	27.6
$Dy(9.5)/TiO_2$	35.0	45.3	47.4	47.4
$Dy(17.9)/TiO_2$	39.4	41.8	44.9	45.3
$La(2.2)/TiO_2$	1.6	40.5	64.4	65.9
$La(9.5)/TiO_2$	8.9	13.4	24.8	27.0
$La(17.9)/TiO_2$	2.7	16.0	30.9	32.7

Таблица 10. Адсорбция ализаринового красного С на образцах диоксида титана, допированного редкоземельными металлами.

Образец	Адсорбция, %			
	1 час	1,5 часа	2 часа	3 часа
TiO ₂	11.5	18.8	30.5	32.9
Tb(2.2)/TiO ₂	43.4	79.1	83.1	83.2
Tb(9.5)/TiO ₂	74.1	87.2	88.9	89.3
Tb(17.9)/TiO ₂	26.6	71.5	74.8	75.3
Dy(2.2)/TiO ₂	82.5	100.0	100.0	100.0
Dy(9.5)/TiO ₂	33.3	47.4	64.1	64.5
Dy(17.9)/TiO ₂	45.4	50.0	73.2	74.6
La(2.2)/TiO ₂	22.6	93.2	100.0	100.0
La(9.5)/TiO ₂	19.4	47.3	75.1	77.0
La(17.9)/TiO ₂	71.9	74.3	94.8	95.1

Глава 5. ИЗУЧЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ДИОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО ЛАНТАНОМ, ДИСПРОЗИЕМ И ТЕРБИЕМ

Для изучения фотокаталитической активности синтезированных образцов мезопористого диоксида титана, допированного и недопированного редкоземельными металлами, были проведены опыты с водными растворами метилового оранжевого, ализаринового красного С, м- и о-ксилолов в темноте (время достижения адсорбционно-десорбционного равновесия 2 часа) и при воздействии видимого диапазона света. На образцах Dy(2.2)/TiO₂ и La(2.2)/TiO₂ ализариновый красный С адсорбировался полностью, для него фотокаталитический эксперимент на этих образцах не проводился. Концентрацию веществ в растворе определяли методом газовой хроматографии для ксилолов и сканирующей спектрофотометрией для метилового оранжевого и ализаринового красного С через равные промежутки времени от начала фотокаталитической реакции. На хроматограммах не обнаружено пиков посторонних соединений, что свидетельствует о полном окислении ксилолов на синтезированных образцах при воздействии видимого диапазона света. На рис. 51 представлены схемы фотокаталитического процесса о-ксилола и м-ксилола на TiO₂, Dy(2,2)/TiO₂, Dy(9,5)/TiO₂ и Dy(17,9)/TiO₂.

Анализируя диаграммы, видно, что при воздействии излучения видимого света концентрации ксилолов значительно снижались для образцов Dy(2.2)/TiO₂, Dy(9.5)/TiO₂ и Dy(17.9)/TiO₂ и мало изменился для нелегированного диоксида титана. Образец Dy(9,5)/TiO₂ характеризуется наибольшей фотокаталитической активностью по отношению к ксилолам через 2,5 часа эксперимента, что согласуется с его наименьшей величиной энергии запрещенной зоны. Через 2,5 часа деградация м-ксилола приближается к 95%, деградация о-ксилола составляет около 80%.

Фотокаталитическая активность $\text{Dy}(17.9)/\text{TiO}_2$ для м- и о-ксилолов составляет 80 и 65% соответственно.

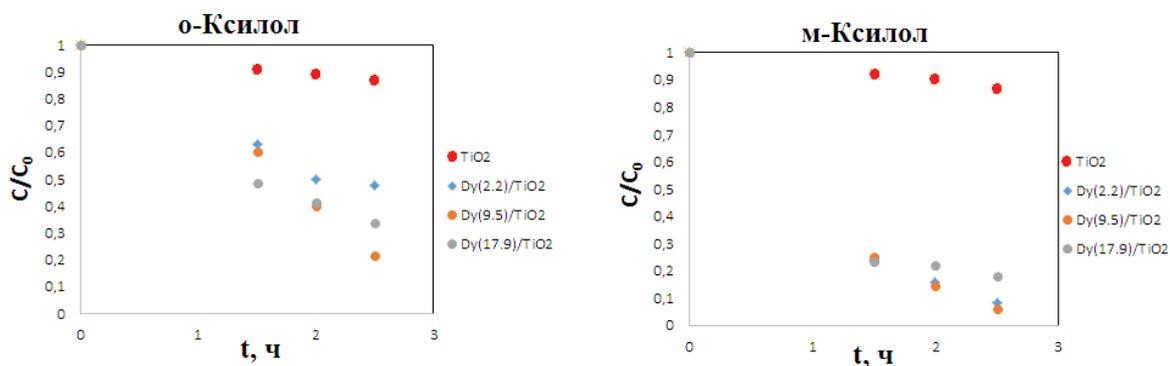


Рис. 51. Фотокаталитическое окисление ксилолов на недопированном и допированных диспрозием образцах диоксида титана [148].

На рис. 52 и 53 представлены диаграммы фотодегradации метилового оранжевого и ализаринового красного С на образцах TiO_2 , $\text{Dy}(2.2)/\text{TiO}_2$, $\text{Dy}(9.5)/\text{TiO}_2$ и $\text{Dy}(17.9)/\text{TiO}_2$.

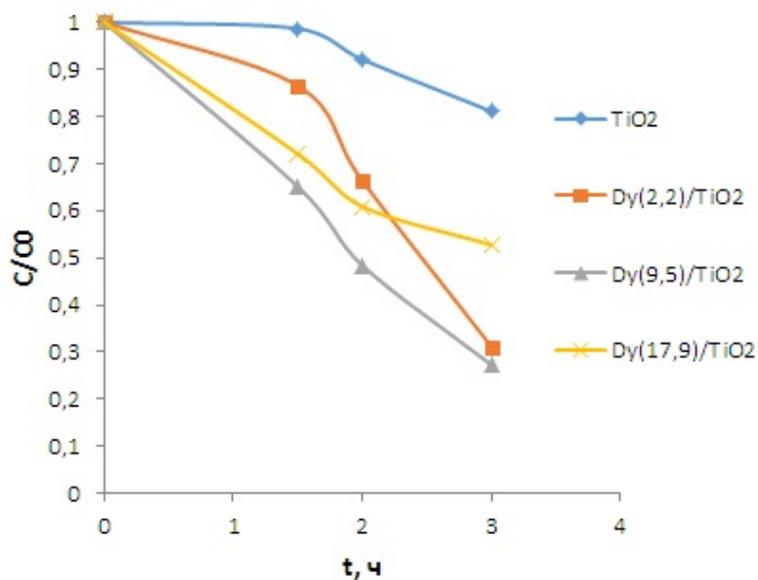


Рис. 52. Фотокаталитическое окисление метилового оранжевого на недопированном и допированных диспрозием образцах диоксида титана [148].

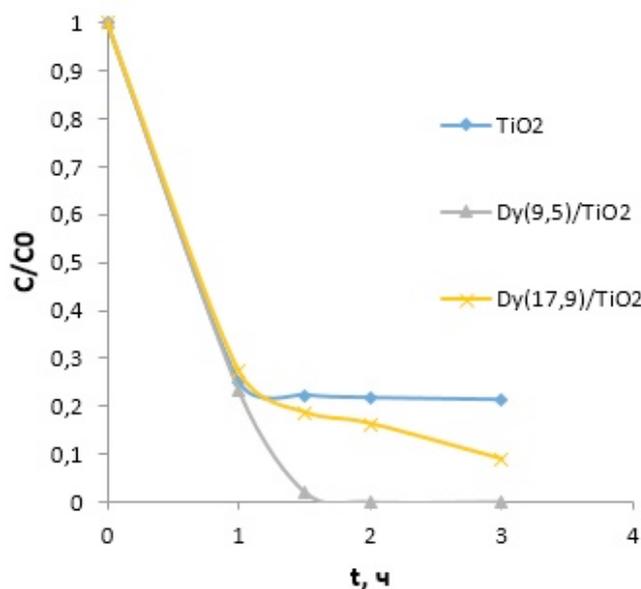


Рис. 53. Фотокаталитическое окисление ализаринового красного С на недопированном и допированных диспрозием образцах диоксида титана.

Образец Dy(9.5)/TiO₂ проявляет наибольшую фотокаталитическую активность в реакциях разложения метилового оранжевого и ализаринового красного С. Через 3 часа разложение метилового оранжевого составляет 73%. Ализариновый красный С окисляется полностью уже через 2 часа. Таким образом, образец Dy(9.5)/TiO₂ обладает наибольшей фотокаталитической активностью по отношению к метиловому оранжевому, ализариновому красному С, о- и м-ксилолам. Это может быть связано с его наименьшей величиной энергии запрещенной зоны, что позволяет увеличить вероятность перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости. Кроме того, образец Dy(9,5)/TiO₂ имеет наибольшую удельную поверхность, что позволяет повысить его адсорбционную способность по сравнению с другими образцами. Dy(2.2)/TiO₂ имеет более высокое значение E_g , чем образец Dy(17.9)/TiO₂; тем не менее, он проявляет более высокую фотокаталитическую активность в реакциях фотоокисления метилового оранжевого и м-ксилола через 3 и 2,5 часа соответственно. Это может быть связано с большей удельной поверхностью образца, допированного 2,2

масс.%, что может быть причиной его более высокой адсорбционной емкости и фотокаталитической активности [148].

Результаты по фотоокислительной способности синтезированных образцов легированного диоксида титана сравнимы с некоторыми близкими аналогами, приведенными в научной литературе. Деградация о-ксилола на синтезированных образцах диоксида титана ($\text{Dy}(9,5)/\text{TiO}_2$ и $\text{Dy}(17,9)/\text{TiO}_2$) сравнима с данными, полученными на образце Ce/TiO_2 , на котором происходит полная деградация о-ксилола. при воздействии видимого света наступало через 3 часа [155]. Деструкция о-ксилола на образце $\text{Dy}(9,5)/\text{TiO}_2$ через 2,5 часа от начала реакции составила около 80%. Через 3 часа деградация метилового оранжевого в нейтральной среде на образце $\text{Dy}(9,5)/\text{TiO}_2$ составила 73%, в то время как на образце диоксида титана, допированного палладием в кислой среде (pH 2,5) обесцвечивание метилового оранжевого достигается полностью через 80 минут. При pH 10,0 обесцвечивание раствора метилового оранжевого составляет 94,2% через 150 мин [156]. Система TiO_2 /антоцианин в нейтральной среде способствовала окислению 35% метилового оранжевого за 90 минут из его раствора с концентрацией 5 ppm [157].

На рис. 54 и 55 представлены диаграммы фотоокисления метилового оранжевого и ализаринового красного С на образцах TiO_2 , допированных лантаном.

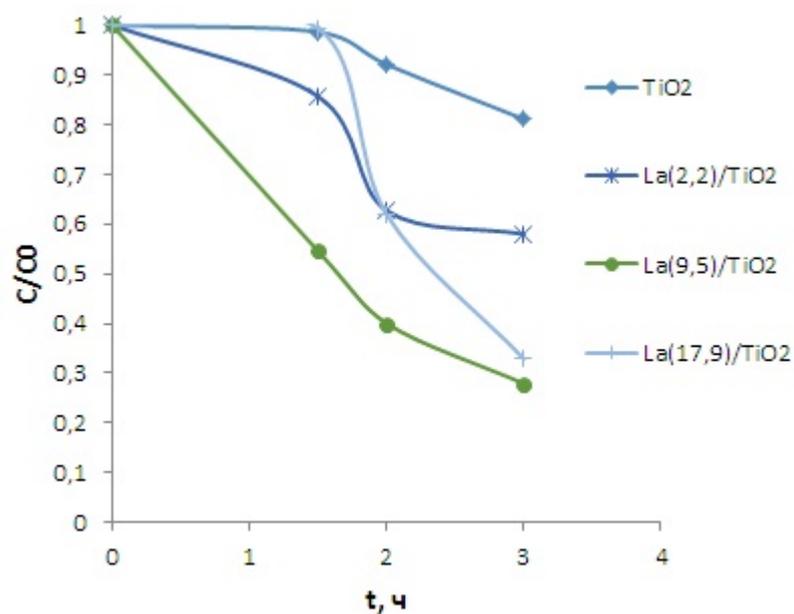


Рис. 54. Фотокаталитическое окисление метилового оранжевого на образцах TiO₂, La(2.2)/ TiO₂, La(9.5)/ TiO₂, La(17.9)/ TiO₂.

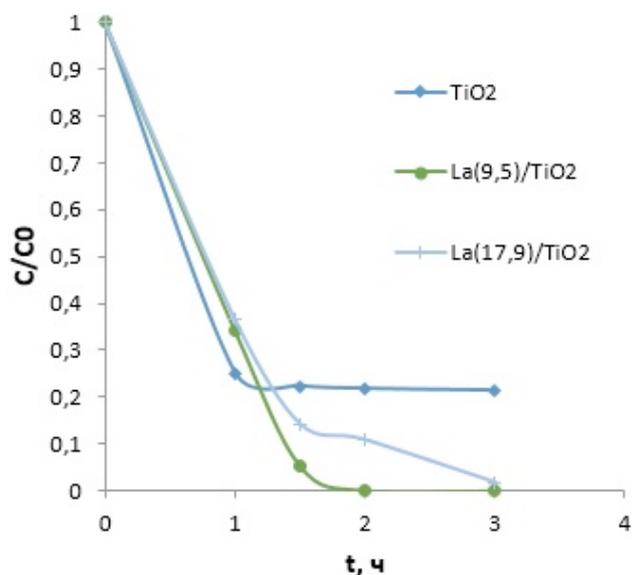


Рис. 55. Фотокаталитическое окисление ализаринового красного С на образцах TiO₂, La(2.2)/ TiO₂, La(9.5)/ TiO₂, La(17.9)/ TiO₂.

В этом случае, самые слабые фотокаталитические свойства при разложении метилового оранжевого и ализаринового красного С также проявляет недопированный TiO₂. Через 3 часа деградация метилового

оранжевого на недопированном образце достигает 19%, ализаринового красного С – 79%.

Наибольшую фотокаталитическую активность в обоих случаях проявил образец $\text{La}(9.5)/\text{TiO}_2$, как по отношению к метиловому оранжевому, так и ализариновому красному С. Через 2 часа деградация метилового оранжевого на образце $\text{La}(9.5)/\text{TiO}_2$ составила 60%, ализаринового красного С – 100%, что может свидетельствовать о поглощении образцом видимого излучения.

При увеличении количества лантана с 9.5 масс.% до 17.9 масс.% в образцах приводит к снижению фотокаталитических свойств катализаторов.

Ионный радиус лантана больше ионного радиуса титана, так, при небольшом количестве допируемого вещества заметных изменений в кристаллической решетке TiO_2 не происходит, однако при увеличении концентрации допанта, вследствие нарушения периодичности структуры кристалла, образуются поверхностные дефекты, которые могут представлять собой центры рекомбинации электронно-дырочных пар, что приводит к снижению фотокаталитической активности. Несмотря на то, что для $\text{La}(17.9)/\text{TiO}_2$ характерна наименьшая ширина запрещенной зоны, данный образец проявляет меньшие фотокаталитические свойства. Это может быть объяснено тем, что на фотокаталитическую активность помимо ширины запрещенной зоны и скорости рекомбинации электронно-дырочных пар, влияют также степень кристалличности, размер кристаллитов, пористость, концентрация ОН-групп на поверхности образцов, поверхностный заряд, интенсивность абсорбции и десорбции.

На рис. 56 и 57 представлены диаграммы фотокаталитической реакции окисления метилового оранжевого и ализаринового красного С на образцах допированного тербием диоксида титана.

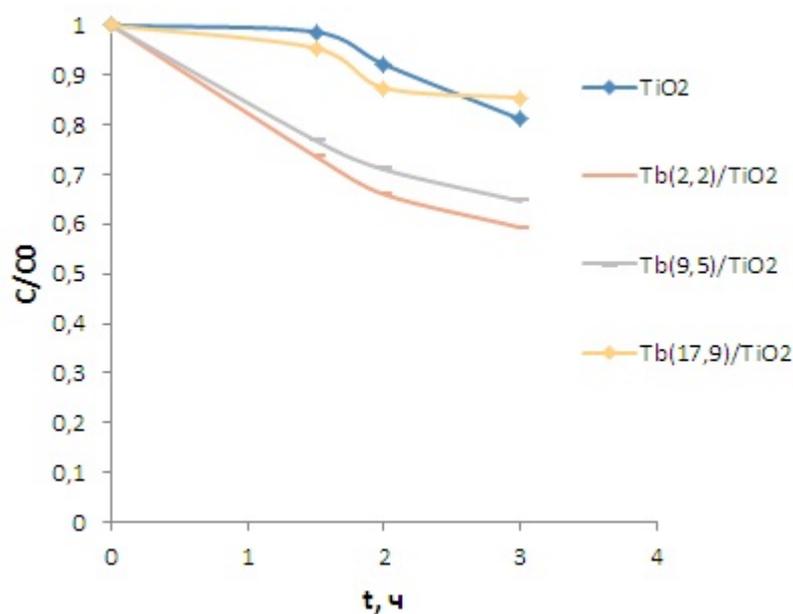


Рис. 56. Диаграмма фотоокисления метилового оранжевого на образцах недопированного и допированного тербием TiO_2 .

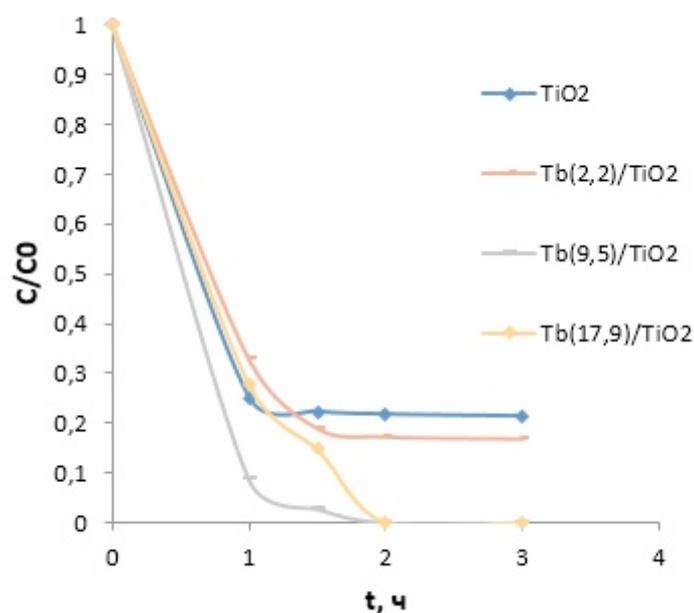


Рис. 57. Диаграмма фотоокисления ализаринового красного С на образцах TiO_2 , $Tb(2.2)/TiO_2$, $Tb(9.5)/TiO_2$, $Tb(17.9)/TiO_2$.

Образцы, допированные тербием, также увеличивают свою фотокаталитическую активность в реакциях окисления метилового оранжевого и ализаринового красного С по сравнению с активностью

недопированного образца. Исключением является образец Tb(17.9)/TiO₂ в случае окисления метилового оранжевого. В этом случае, величина деградации метилового оранжевого практически совпадает с величиной его деградации на недопированном образце и составляет 18%. Метилоранжевый показывает максимальную деградацию на образце Tb(17.9)/TiO₂, в этом случае она составила 41% через 3 часа от начала фотокаталитической реакции. Ализариновый красный С окислился полностью на образцах Tb(9.5)/TiO₂ и Tb(17.9)/TiO₂ через 2 часа от начала реакции.

На рис. 58 и 59 приведены диаграммы фотоокисления метилового оранжевого и ализаринового красного на образцах La(9.5)/TiO₂, Tb(9.5)/TiO₂ и Dy(9.5)/TiO₂.

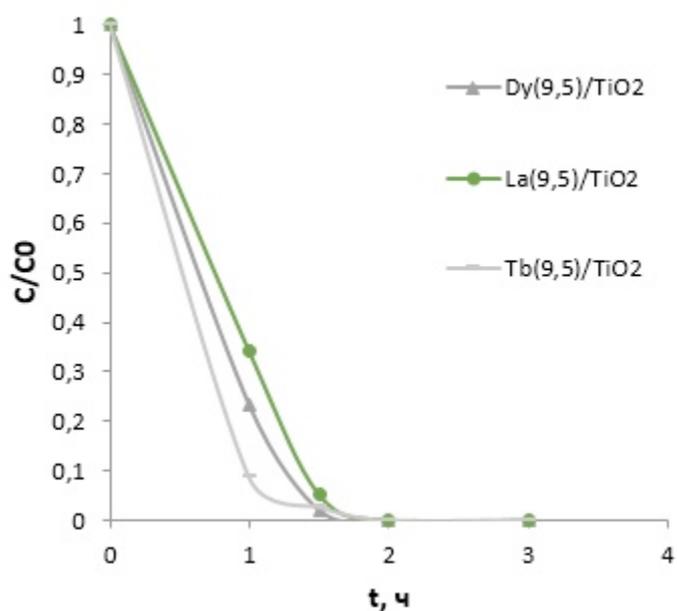


Рис. 58. Диаграмма фотоокисления ализаринового красного С на образцах La(9.5)/TiO₂, Tb(9.5)/TiO₂ и Dy(9.5)/TiO₂.

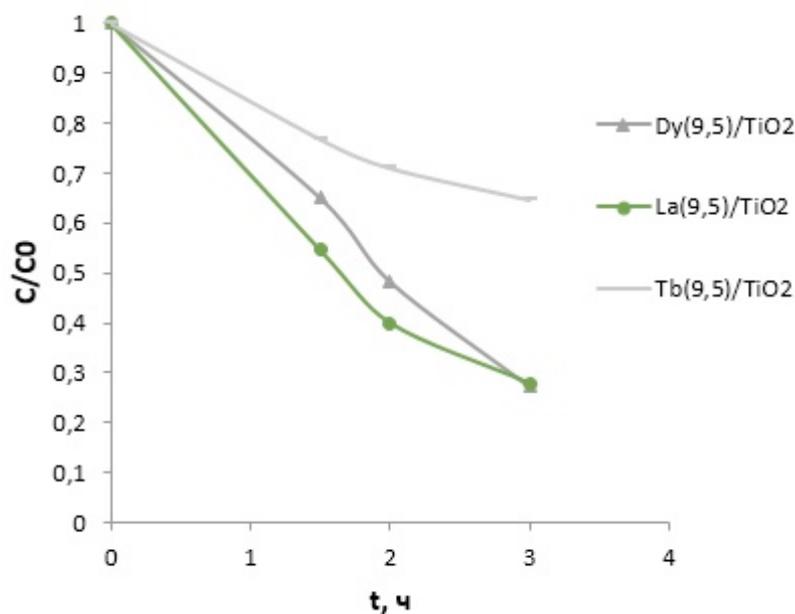
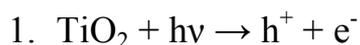


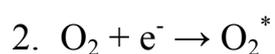
Рис. 59. Диаграмма фотокаталитического окисления метилового оранжевого на образцах La(9.5)/TiO₂, Tb(9.5)/TiO₂ и Dy(9.5)/TiO₂.

Для сравнения вклада допантов в фотокаталитическую активность полученных материалов в реакциях окисления метилового оранжевого и ализаринового красного С рассмотрим образцы диоксида титана, допированные редкоземельными металлами в количестве 9,5 масс.% (La(9.5)/TiO₂, Tb(9.5)/TiO₂ и Dy(9.5)/TiO₂). Ализариновый красный окисляется на всех рассмотренных образцах через 2 часа от начала реакции. При окислении метилового оранжевого самую высокую активность показали образцы допированные диспрозием и лантаном. Дegrадация метилового оранжевого через 3 часа в этих случаях составила 72%.

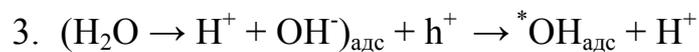
Вероятный механизм основан на предыдущих работах [158, 159].



Под действием высвободившегося электрона кислород может превращаться в супероксидный радикал



Сформированная дырка может трансформировать OH^- группу в гидроксильный радикал



Происходит адсорбция молекул загрязнителя на поверхности материалов на основе диоксида титана



Адсорбированные молекулы окисляются через стадию образования интермедиатов за счет атаки радикалов OH^-



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны методы синтеза мезопористых TiO_2 и допирование их различными количествами лантана, диспрозия и тербия. Исследование методом XRD показало, что в TiO_2 , допированных различным количеством лантана, диспрозия и 2,2 масс.% тербия, отсутствуют рефлексы, характерные для оксидов этих металлов; кроме того, размер кристаллитов допированных металлами TiO_2 меньше, чем недопированных. Это позволяет сделать вывод о том, что ионы лантана, диспрозия и тербия, при содержании его 2,2 масс.%, находятся в междоузлиях или на поверхности кристаллитов TiO_2 .
2. Установлено, что синтезированные образцы диоксида титана являются мезопористыми материалами с цилиндрической формой пор. Удельная площадь поверхности всех допированных образцов увеличивается по сравнению с недопированным TiO_2 . Наибольшую удельную поверхность имеет образец $\text{Dy}(9.5)/\text{TiO}_2$ ($156 \text{ м}^2/\text{г}$). Образцы TiO_2 , допированные диспрозием, обладают наибольшими удельными площадями поверхности по сравнению с образцами, допированными аналогичными количествами лантана и тербия. Объем пор всех допированных образцов также увеличивается по сравнению с объемом пор недопированного TiO_2 . Допирование TiO_2 диспрозием позволяет уменьшить энергию запрещенной зоны (E_g) (с 2,83 до 2,67 эВ) и сместить спектр поглощения света в видимую область.
3. Показано, что при допировании редкоземельными металлами улучшаются адсорбционные характеристики всех исследуемых образцов. Образец $\text{Dy}(2.2)/\text{TiO}_2$ обладает наибольшей адсорбционной способностью по отношению к ализариновому красному С, бензолу, м- и о-ксилолам, ализариновый красный полностью адсорбируется через 1,5 часа, на образце $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$ - через 2 часа. Самая высокая адсорбция среди образцов, допированных лантаном, наблюдалась на образце

La(2.2)/TiO₂, что предположительно связано с большим объемом пор этого адсорбента.

4. Диоксид титана, допированный лантаном, диспрозием и тербием, за исключением образца Tb(17.9)/TiO₂ проявляет большую фотокаталитическую активность в видимой области света в реакциях фотоокисления всех исследуемых соединений по сравнению с недопированным TiO₂. На катализаторе Tb(17.9)/TiO₂ окисление метилового оранжевого протекает с той же эффективностью, что и на недопированном TiO₂. Диоксид титана, допированный 9,5 масс.% диспрозия обладает более высокой фотокаталитической активностью в реакциях окисления ксилолов, ализаринового красного С и метилового оранжевого по сравнению с образцами Dy(2.2)/TiO₂ и Dy(17.9)/TiO₂. Это может быть связано с минимальной энергией запрещенной зоны этого образца. Такую же высокую фотокаталитическую активность при окислении метилового оранжевого показал образец La(9.5)/TiO₂.
5. Фотокатализаторы, содержащие 9,5 масс.% диспрозия, тербия и лантана, проявляют высокую активность в реакции окисления метилового оранжевого и ализаринового красного С. Ализариновый красный С окисляется полностью через 2 часа от начала реакции. При окислении метилового оранжевого наибольшую активность проявляют катализаторы, допированные диспрозием и лантаном. Можно предположить, что при содержании редкоземельного элемента в решетке диоксида титана в количестве 9,5 масс.% на поверхности катализатора образуются оптимальные по плотности и структуре активные центры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu H. Photoelectrochemical water splitting and simultaneous photoelectrocatalytic degradation of organic pollutant on highly smooth and ordered TiO₂ nanotube arrays / H. Wu, Z. Zhang // *J. Solid State Chem.* - 2011. - Vol. 184. - P. 3202–3207.
2. Bhatkhande D.S. Photocatalytic Degradation for Environmental Application – A Review / D.S. Bhatkhande, V.G. Pangarkar, A. Beenackers // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2002. – Vol. 77. – P. 102-116.
3. Carp O. Photoinduced reactivity of titanium dioxide / O. Carp, C. Huisman, A. Reller // *Prog. Solid State Chem.* – 2004. – Vol. 32. – P. 33-177.
4. Qi K. Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO / K. Qi, B. Cheng, J. Yu, W. Ho // *J. Alloys Compd.* – 2007. – Vol. 727. – P. 792-820.
5. Kudo A. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting / A. Kudo, Y. Miseki // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – Vol. 38, № 1. – P. 253-278.
6. Vela N. Photocatalytic oxidation of six endocrine disruptor chemicals in wastewater using ZnO at pilot plant scale under natural sunlight / N. Vela, M. Calin, M.J. Yanez-Gascon, I. Garrido, G. Perez-Lucas, J. Fenoll, S. Navarro // *Environ. Sci. Pollut. Control Ser.* – 2018. – Vol. 25. – P. 34995-35007.
7. Boyle D. Effects of the silver nanoparticles in early life-stage zebrafish are associated with particle dissolution and the toxicity of soluble silver / D. Boyle, G.G. Goss // *NanoImpact.* – 2018.
8. Kakinen A. Solubility- driven toxicity of CuO nanoparticles to Caco2 cells and Escherichia coli: effect of sonication energy and test environment / A. Kakinen, A. Kahru, H. Nurmsoo, A. Kubo, O.M. Bondarenko // *Toxicol. In Vitro.* – 2016. – Vol. 36. – P. 172-179.
9. Souza R.P. Photocatalytic activity of TiO₂, ZnO and Nb₂O₅ applied to degradation of textile wastewater / R.P. Souza, T.K.F.S. Freitas, F.S. Domingues, O. Pezoti, E. Ambrosio, A.M. Ferrari-Lima, J.C. Garcia // *J.*

- Photochem. Photobiol. Chem. – 2016. – Vol. 329. – P. 9-17.
10. Arcanjo G.S. Heterogeneous photocatalysis using TiO₂ modified with hydrotalcite and iron oxide under UV-visible irradiation for color and toxicity reduction in secondary textile mill effluent / G.S. Arcanjo, A.H. Munteer, C.R. Bellato, L.G.M. Silva, Santos Henrique Brant Dias, Priscila Romana da Silva // J. Environ. Manag. – 2018. – Vol. 211. – P. 154-163.
 11. Lima C.S. Photodecomposition and color removal of a real sample of textile wastewater using heterogeneous photocatalysis with polypyrrole / C.S. Lima, K.A. Batista, A. García Rodríguez, J.R. Souza, K. Fernandes // Sol. Energy. – 2015. – Vol. 114. – P. 105-113.
 12. Nogueira V. Toxicity of solid residues resulting from wastewater treatment with nanomaterials / V. Nogueira, I. Lopes, T. Rocha-Santos, F. Gonçalves, R. Pereira // Aquat. Toxicol. – 2015. – Vol. 165. – P. 172-178.
 13. Moreira N. Metal-free g-C₃N₄ photocatalysis of organic micropollutants in urban wastewater under visible light / N. Moreira, M. Sampaio, A.R. Ribeiro, C.G. Silva, J. Faria, Adrián M.T. Silva // Appl. Catal. B Environ. – 2019. – Vol. 248. – P. 184-192.
 14. Cheng L. CdS-Based photocatalysts / Cheng L. Xiang Q., Liao Y., Zhang H. // Energy Environ. Sci. – 2018. – Vol. 11. – P. 1362-1391.
 15. Joseph L. Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review / L. Joseph, Byung-Moon Jun, J. Flora, C. Park, Y. Yoon // Chemosphere. – 2019. – Vol. 229. – P. 142-159.
 16. Ali S. Application of Floating Aquatic Plants in Phytoremediation of Heavy Metals Polluted Water: A Review / S. Ali, Z. Abbas, M. Rizwan, I.E. Zaheer, İ. Yavaş, A. Ünay, M. Abdel-Daim, M. Bin-Jumah, M. Hasanuzzaman, D. Kalderis // Sustainability. – 2020. – Vol. 12. – P. 1927.
 17. Luo M. A novel modification of lignin on corncob-based biochar to enhance removal of cadmium from water / M. Luo, H. Lin, Bing Li, Ying-bo Dong, Yinhai He, Lianghua Wang // Bioresour. Technol. – 2018. – Vol. 259. – P. 312-318.

18. Wan J. Nitrogen doped graphene oxide modified WSe₂ nanorods for visible light photocatalysis / Jun Wan, Baihong An, Zhibeng Chen, Jingwei Zhang, William W. Yu // *J. Alloys Compd.* – 2018. – Vol. 750. – P. 499-506.
19. Keerthana S. A strategy to enhance the photocatalytic efficiency of α -Fe₂O₃ / S. Keerthana, R. Yuvakkumar, G. Ravi, P. Kumar, M. S. Elshikh, Hussein H. Alkhamis, A. Alrefaei, D. Velauthapillai // *Chemosphere.* – 2021. – Vol. 270. – P. 129498.
20. Sajid M.M. Preparation and characterization of Vanadium pentoxide (V₂O₅) for photocatalytic degradation of monoazo and diazo dyes / M.M. Sajid, N.A. Shad, Y. Javed, S.B. Khan, Zhengjun Zhang, N. Amin, Haifa Zhai // *Surf. Interfaces.* - 2020. – Vol. 19. – P. 100502.
21. Tahir M. A review on remediation of harmful dyes through visible light-driven WO₃ photocatalytic nanomaterials / M. Tahir, S. Ali, M. Rizvan // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* – 2019. – Vol. 16. – P. 4975-4988.
22. Darkwah W.K. Modification strategies for enhancing the visible light responsive photocatalytic activity of the BiPO₄ nano-based composite photocatalysts / W. Darkwah, B. Adormaa, Masso Kody Christelle Sandrine, Y. Ao // *Catal. Sci. Technol.* – 2019. – Vol. 9. – P. 546-566.
23. Chi D. Bifunctional nest-like self-floating microreactor for enhanced photothermal catalysis and biocatalysis / Dechao Chi, Dandan Sun, Zekang Yang, Zipeng Xing, Zhenzi Li, Qi Zhu, W. Zhou // *Environ. Sci. Nano.* – 2019. – Vol. 6. – P. 3551-3559.
24. Xu Y. Surface oxygen vacancy defect-promoted electron-hole separation for porous defective ZnO hexagonal plates and enhanced solar-driven photocatalytic performance / Yachao Xu, Haozhe Li, Bojing Sun, Panzhe Qiao, Liping Ren, Guohui Tian, Baojiang Jiang, K. Pan, W. Zhou // *Chem. Eng. J.* – 2020. – Vol. 379. – P. 122295.
25. Mallikarjuna K. Synthesis of carbon-doped SnO₂ nanostructures for visible-light-driven photocatalytic hydrogen production from water splitting / K. Mallikarjuna, G.A. Rafiqul Bari, S. Vattikuti, Haekyoung Kim // *Int. J.*

- Hydrogen Energy. – 2020. – Vol. 45. – P. 32789-32796.
26. Konstas P.-S. Development of SrTiO₃ Photocatalysts with Visible Light Response Using Amino Acids as Dopant Sources for the Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Systems / Panagiotis-Spyridon Konstas, I. Konstantinou, D. Petrakis, T. Albanis // *Catalysts*. – 2018. – Vol. 8. – P. 528.
27. Chong M.N. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review / M. Chong, Bo Jin, C. Chow, C. Saint // *Water Res.* – 2010. – Vol. 10. – P. 2997-3027.
28. Iglesias O. Membrane-based photocatalytic systems for process intensification / O. Iglesias, M. Rivero, A.M. Urriaga, I. Ortiz // *Chem. Eng. J.* – 2016. – Vol. 305. – P. 136-148.
29. Levchuk I. Photocatalytic activity of TiO₂ films immobilized on aluminum foam by atomic layer deposition technique / I. Levchuk, C. Guillard, F. Dapozze, S. Parola, D. Léonard, M. Sillanpää // *J. Photochem. Photobiol. Chem.* – 2016. – Vol. 328. – P. 16-23.
30. Levchuk I. Enhanced photocatalytic activity through insertion of plasmonic nanostructures into porous TiO₂/SiO₂ hybrid composite films / I. Levchuk, M. Sillanpää, C. Guillard, Damia Gregori, D. Château, D., F. Chaput, F. Lerouge, S. Parola // *J. Catal.* – 2016. – Vol. 342. – P. 117-124.
31. Miranda-García N. Regeneration approaches for TiO₂ immobilized photocatalyst used in the elimination of emerging contaminants in water / N. Miranda-García, S. Suárez, M.I. Maldonado, S. Malato, B. Sánchez // *Catal. Today*. – 2014. – Vol. 230. – P. 27-34.
32. Wang Y. Facile regeneration and photocatalytic activity of CuO-modified silver bromide photocatalyst / Yunfang Wang, Xue Zhang, Jianxin Liu, D. Duan, C. Fan // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2015. – Vol. 40. – P. 613-620.
33. Bundschuh M. Nanoparticles in the environment: where do we come from, where do we go to? / M. Bundschuh, J. Filser, S. Lüderwald, Moira S. McKee, G. Metreveli, G. Schaumann, R. Schulz, Stephan Wagner // *Environ. Sci. Eur.* – 2018. – Vol. 30. – P. 1-17.

34. Ahamed M. Preventive effect of TiO₂ nanoparticles on heavy metal Pb-induced toxicity in human lung epithelial (A549) cells / M. Ahamed, M. Akhtar, Hisham A. Alhadlaq // *Toxicol. In Vitro.* – 2019. – Vol. 57. – P. 18-27.
35. Martín-de-Lucía I. Combined toxicity of graphite-diamond nanoparticles and thiabendazole to *Daphnia magna* / Idoia Martín-de-Lucía, S.F. Gonçalves, F. Leganés, F. Fernández-Piñas, R. Rosal, S. Loureiro // *Sci. Total Environ.* – 2019. – Vol. 688. – P. 1145 – 1154.
36. Cromer D. The structures of anatase and rutile / D. Cromer, K. Herrington // *J. Am. Chem. Soc.* – 1955. – Vol. 77. – P. 4708 – 4709.
37. Mó S. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase and brookite / S. Mó, W. Ching // *Physical Review. B, Condensed matter.* – 1995. – Vol. 51, № 18. – P. 13023-13032.
38. Тихонов В.А. Исследование фотокаталитической активности высокодисперсного диоксида титана / В. А. Тихонов, С. В. Лановецкий, В. Э. Ткачева // *Журнал Вестник технологического университета.* – 2016. – Т. 19, № 9. – С. 148–150.
39. Foo C. Characterisation of oxygen defects and nitrogen impurities in TiO₂ photocatalysts using variable-temperature X-ray powder diffraction / Christopher Foo, Yiyang Li, K. Lebedev, Tianyi Chen, C. Tang, S. Tsang // *Nat. Commun.* – 2021. – Vol. 12. – P. 661.
40. Пугачевский М.А. УФ-спектр поглощения наночастиц диоксида титана, аблированных лазерным излучением / М.А. Пугачевский // *Письма в ЖТФ.* – 2012. – Т. 38. С.53-59.
41. Alipour S.M. TiO₂/porous adsorbents: Recent advances and novel applications / S. M. Alipour, D. Friedmann, J. Scott, R. Amal // *J. Hazard. Mater.* – 2018. – Vol. 341. – P. 404-423.
42. Фахрутдинова Е.Д. Медьсодержащие фотокатализаторы на основе TiO₂ для получения водорода из воды и водноорганических сред / Е.Д. Фахрутдинова, А.В. Шабалина, Г.М. Мокроусов, А.Н. Саланов, Дж.Дж. Бу // *Журнал неорганической химии.* – 2014. – Т. 59, № 4. – С. 445-451.

43. Артемьев Ю.М. Введение в гетерогенный фотокатализ / Ю.М. Артемьев, В.К.Рябчук. – СПб.: Издательство СПбГУ, 1999. – 231 с.
44. Егоровский А.А. Исследование физико-химических и фотокаталитических свойств диоксида титана, полученного методом лазерной абляции: ВКР / А.А. Егоровский. – Томск.: НИ ТГУ, 2017. – С. 10.
45. Yin H. Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO₂ using amorphous phase TiO₂ / H. Yin, Y. Wada, T. Kitamura, S. Kambe, S. Murasawa, H. Mori, T. Sakata, S. Yanagida // J. Mater. Chem. – 2001, – Vol. 11. – P. 1694-1703.
46. Yang, H.G. Solvothermal Synthesis and Photoreactivity of Anatase TiO₂ Nanosheets with Dominant {001} Facets / H. Yang, G. Liu, S. Qiao, C. Sun, Y. Jin, S. Smith, J. Zou, H. Cheng, G. Lu // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – Vol. 131, № 11. – P. 4078-4083.
47. Wang Y. One-step nonhydrolytic sol–gel synthesis of mesoporous TiO₂ phosphonate hybrid materials / Y. Wang, P. Mutin, J. Alauzun // Beilstein J. Nanotechnol. – 2019, – Vol. 10. – P. 356-362.
48. Ding Z. Novel Silica Gel Supported TiO₂ Photocatalyst Synthesized by CVD Method / Z. Ding, X. Hu, G. Lu, P. Yue, P. Greenfield // Langmuir. – 2000. – Vol. 16, № 15. – P. 6216-6222.
49. Jiang L. Electrodeposition of TiO₂ Nanoparticles on Multiwalled Carbon Nanotube Arrays for Hydrogen Peroxide Sensing / Liao-Chuan Jiang, Wei-De Zhang // Electroanalysis. – 2009. – Vol. 21, № 8. – P. 988-993.
50. Corradi A. Conventional and Microwave-Hydrothermal Synthesis of TiO₂ Nanopowders / A. Corradi, F. Bondioli, B. Focher, A. Ferrari, C. Grippo, E. Mariani, C. Villa // J. Am. Ceram. Soc. – 2005. – Vol. 88, № 9. – P. 2639-2641.
51. Шашкина С.С. Золь-гель синтез как метод получения наноматериалов / С.С. Шашкина // Молодежный вестник ИрГТУ. – 2017. - №1. – С. 4.
52. Brinker, C.J. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing / C.J. Brinker, G.W. Scherer. – San Diego: Academic Press, 1990. – 908 p. – ISBN 978-0-12-134970-7.

53. Antonelli D.M. Synthesis of hexagonally hatched mesoporous TiO_2 by a modified sol-gel method / D.M. Antonelli, J.Y. Ying // *Angew. Chem.* – 1995. – Vol. 34, № 18. – P. 2014-2017.
54. Wei Q. Highly hydrothermally stable microporous silica membranes for hydrogen separation / Q. Wei, Fei Wang, Z. Nie, Chunshan Song, Yan-li Wang, Q. Li // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2008. – Vol. 112, № 31. – P. 9354-9359.
55. Voet A. Protein-templated synthesis of metal-based nanomaterials / A. Voet, J. Tame // *Curr. Opin. Biotechnol.* – 2017. – Vol. 46. – P. 14-19.
56. Hernández-Gordillo A. Mesoporous TiO_2 synthesis using a semi-hard biological template / A. Hernández-Gordillo, A. Campero, L. Vera-Robles // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2018. – Vol. 270. – P. 140-148.
57. Krajina B. Biotemplated Synthesis of Inorganic Materials: An Emerging Paradigm for Nanomaterial Synthesis Inspired by Nature / B. Krajina, Amy C. Proctor, A. P. Schoen, A. Spakowitz, S. Heilshorn // *Prog. Mater. Sci.* – 2018. – Vol. 91. – P. 1-23.
58. Дементьева О.В. Мезопористые частицы-контейнеры из кремнезема: новые подходы и новые возможности / О.В. Дементьева // *Коллоидный журнал.* – 2020. – Т. 82, №. 5. – С. 523-547.
59. Дементьева О.В. Олеат натрия как темплатирующий агент при синтезе мезопористых SiO_2 -контейнеров: от капсул до “монолитных” частиц / О.В. Дементьева, И.Н. Сенчихин, В.М. Рудой // *Коллоидный журнал.* – 2020. – Т. 82, №. 3. – С. 302-309.
60. Лёткин Е. А. Синтез наночастиц гидроксиапатита в мицеллярных растворах Brij 30 / Е.А. Лёткин, Е.Ю. Каракатенко, М.Ю. Королёва, Е.В. Юртов // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2018. – Т. 32, №. 10. – С. 27-29.
61. Ibadon A. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications / A.O. Ibadon, P. Fitzpatrick // *Catalysts.* – 2013. – Vol. 3. – P. 189-218.
62. Al-Rasheed, R. Photocatalytic degradation of humic acid in saline waters. Part

2. Effect of various photocatalytic materials / R. Al-Rasheed, D.J. Cardin // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – Vol. 246, № 1. – P. 39-48.
63. Wang Z. Rapid preparation of terbium-doped titanium dioxide nanoparticles and their enhanced photocatalytic performance / Zhencui Wang, Yuechao Song, X. Cai, Jun Zhang, Tianle Tang, Shaobai Wen // *R. Soc. Open Sci.* – 2019. – Vol. 6. – P. 191077.
64. Luo T. Preparation and photocatalytic performance of fibrous Tb³⁺-doped TiO₂ using collagen fiber as template / Ting Luo, Xiang-Jun Wan, Shang-Xuan Jiang, Li-Yuan Zhang, Zheng-Qu Hong, Jiao Liu // *Applied Physics A*. – 2018. – Vol. 124. – P. 1-12.
65. Пилиневич Л.П. Исследование закономерностей очистки воды фотокатализатором на основе пористого титана с наноразмерными частицами диоксида титана / Л.П. Пилиневич, В.Н. Марцуль, М.В. Залеская // *Наука и техника*. – 2013. - № 6.
66. Mekasuwandumrong O. Synthesis of Cu/TiO₂ catalysts by reactive magnetron sputtering deposition and its application for photocatalytic reduction of CO₂ and H₂O to CH₄ / O. Mekasuwandumronga, N. Jantarasorn, J. Panpranot, M. Ratova, P. Kelly, P. Praserttham // *Ceram. Int.* – 2019. – Vol. 45, № 17. – P. 22961-22971.
67. Lin L. Molecular adsorption properties of CH₄ with noble metals doped onto oxygen vacancy defect of anatase TiO₂ (1 0 1) surface: First-principles calculations / Long Lin, Zhengguang Shi, Jingtao Huang, Pengtao Wang, Weiyang Yu, Chaozheng He, Zhanying Zhang // *Appl. Surf. Sci.* – 2020. – Vol. 514. – P. 145900.
68. Li D. Enhanced activity of TiO₂ by concentrating light for photoreduction of CO₂ with H₂O to CH₄ / Dong Li, Yin-fei Chen, S. Abanades, Zekai Zhang // *Catal. Commun.* – 2018. – Vol. 113. – P. 6-9.
69. Hong X. Control of Spatially Homogeneous Distribution of Heteroatoms to Produce Red TiO₂ Photocatalyst for Visible-Light Photocatalytic Water Splitting / Xingxing Hong, Junyang Tan, Huaze Zhu, Ningdong Feng,

- Yonggiang Yang, J. Irvine, Lianzhou Wang, Gang Liu, Hui-Ming Cheng // Chemistry. – 2019. – Vol. 25, № 7. – P. 1787-1794.
70. Zhu Z. Efficient hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Pt-doped TiO₂ hollow spheres under visible light / Zhen Zhu, Cheng-Tse Kao, Bing-Hong Tang, Wei-chen Chang, R. Wu // Ceram. Int. – 2016. – Vol. 42, № 6. – P. 6749-6754.
71. Wu T. Homogeneous Doping of Substitutional Nitrogen/Carbon in TiO₂ Plates for Visible Light Photocatalytic Water Oxidation / Tingting Wu, P. Niu, Yonggiang Yang, L. Yin, Junyang Tan, Huaze Zhu, J. Irvine, Lianzhou Wang, Gang Liu, Hui-Ming Cheng // Adv. Funct. Mater. – 2019. – Vol. 29, № 25. – P. 1901943.
72. Fujishima, A. TiO₂ photocatalysis: fundamentals and applications / A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe. – Tokyo: BKC, 1999. – P. 176.
73. Саляхова М.А. Исследование фотокаталитических и антибактериальных свойств композиционных материалов с внедренным диоксидом титана / М.А. Саляхова, И.Ш. Абдуллин, В.В. Уваев // Журнал Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – №7. – P. 276 – 283.
74. Akira F. Photocatalysis review / F. Akira, T. Rao, D. Tryk // J. Photochem. Photobiol., A. – 2000. – Vol. 1. – P. 1-21.
75. Tursi A. Low pressure plasma functionalized cellulose fiber for the remediation of petroleum hydrocarbons polluted water / A. Tursi, N. De Vietro, A. Beneduci, A. Milella, F. Chidichimo, F. Fracassi, G. Chidichimo // J. Hazard. Mater. – 2019. – Vol. 373. – P. 773-782.
76. Sippel I.Y. Removal of Petroleum Products from Water Surface by Chemically Modified Wood Waste / I.Y. Sippel, G.A. Akhmetgaleeva // J. Comput. Theor. Nanos. – 2019. – Vol. 16. – P. 5261-5264.
77. Lin Z.-J. Effective and selective adsorption of organoarsenic acids from water over a Zr-based metal-organic framework / Zu-Jin Lin, He-Qi Zheng, Yong-Nian Zeng, Yu-Lin Wang, Jin Chen, G. Cao, Jia-Fang Gu, Banglin Chen // Chem. Eng. J. – 2019. – Vol. 378. – P. 122196.

78. Namini A.S. Synthesis and characterization of novel ZnO/NiCr₂O₄ nanocomposite for water purification by degradation of tetracycline and phenol under visible light irradiation / A.S. Namini, Seyed Ali Delbari, M. Mousavi, Jahan B. Ghasemi // *Mater. Res. Bull.* – 2021. – Vol. 139. – P. 111247.
79. Chi Y. Polymerized Titanium Salts for Algae-Laden Surface Water Treatment and the Algae-Rich Sludge Recycle toward Chromium and Phenol Degradation from Aqueous Solution / Yuantong Chi, Chang Tian, Haibo Li, Yanxia Zhao // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2019. – Vol. 7. – P. 12964-12972.
80. Syafrudin M. Pesticides in Drinking Water - A Review / Muhammad Syafrudin, R.A. Kristanti, A. Yuniarto, T. Hadibarata, J. Rhee, W. Al-Onazi, T.S. Algarni, Abdulhadi H. Almarri, A.M. Al-Mohaimed // *J. Environ. Res. Public Health.* – 2022. – Vol. 19. – P. 2840.
81. Paramasivan T. Graphene Family Materials for the Removal of Pesticides from Water / T. Paramasivan T, N. Sivarajasekar, S. Muthusaravanan, R. Subashini, J. Prakashmaran, S. Sivamani, P. Ajmal Koya // *A New Generation Material Graphene: Applications in Water Technology.* – 2018. – P. 309-327.
82. Palmer M. The role of surfactants in wastewater treatment: Impact, removal and future techniques: a critical review / M. Palmer, H. Hatley // *Water Res.* – 2018. – Vol. 147. – P. 60-72.
83. Ain Q. Application of Magnetic Graphene Oxide for Water Purification: Heavy Metals Removal and Disinfection / Q. Ain, M. Farooq, M. Jalees // *J. Water Process Eng.* – 2020. – Vol. 33. – P. 101044.
84. Nayak S. Water purification: Removal of Heavy metals Using Metal-Organic Frameworks (MOFs) / S. Nayak // *Metal-Organic Frameworks in Biomedical and Environmental Field.* – 2021. – P. 239-268.
85. An H. Adsorptive removal of wide range of pharmaceutical and personal care products from water by using metal azolate framework-6-derived porous carbon / H. An, Biswa Nath Bhadra, Nazmul Abedin Khan, S. Jung // *Chem. Eng. J.* – 2018. – Vol. 343. – P. 447-454.

86. Liu Y. A multifunctional hierarchical porous SiO₂/GO membrane for high efficiency oil/water separation and dye removal / Yue Liu, Fengrui Zhang, Wen-Ping Zhu, Dong Su, Zhiyuan Sang, Xiao-Yu Yan, Sheng Li, Ji Liang, S. Dou // *Carbon*. – 2020. – Vol. 160. – P. 88-97.
87. Wei Y. Photocatalytic self-cleaning carbon nitride nanotube intercalated reduced graphene oxide membranes for enhanced water purification / Yibin Wei, Yuxiang Zhu, Yijiao Jiang // *Chem. Eng. J.* – 2019. – Vol. 356. – P. 915-925.
88. Singh R. Treatment and Recycling of Wastewater from Textile Industry / Rajat Singh, Pradeep K. Singh, Rasna Gupta, R. Singh // *Advances in Biological Treatment of Industrial Waste Water and their Recycling for a Sustainable Future*. – 2018. – P. 225-266.
89. Tkaczyk A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review / Angelika Tkaczyk, K. Mitrowska, A. Posyniak // *Sci. Total Environ.* – 2020. – Vol. 717. – P. 137222.
90. Nagaraju G. Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles: synthesis via solution combustion method / G. Nagaraju, G. Shivaraju, G. Banuprakash, D. Rangappa // *Mater. Today: Proc.* – 2017. – Vol. 4, № 11. - P. 11700-11705.
91. Svedman C. Textile Contact Dermatitis: How Fabrics Can Induce Dermatitis / C. Svedman, M. Engfeldt, L. Malinauskienė // *Current Treatment Options in Allergy*. – 2019. – Vol. 6. – P. 103-111.
92. Ahrensboell-Friis U. Allergic contact dermatitis from dyes used in the temple of spectacles / Ulrik Ahrensboell-Friis, A. Simonsen, J. Dahlin, M. Isaksson, C. Zachariae, J. Johansen // *Contact Dermatitis*. – 2021. – Vol. 86. – P. 25-28.
93. Jacob S. Cosmetics and Cancer: Adverse Event Reports Submitted to the Food and Drug Administration / S. Jacob, Erika M. Cornell, M. Kwa, William E. Funk, Shuai Xu // *JNCI Cancer Spectrum*. – 2018. – Vol. 2, № 2.
94. Kim S.-G. Active composite photocatalyst synthesized from inactive Rh & Sb doped TiO₂ nanorods: enhanced degradation of organic pollutants & antibacterial activity under visible light irradiation / Su-Gyeong Kim, Love

- Kumar Dhandole, Young-seok Seo, Hee-Suk Chung, W. Chae, Min Cho, J. Jang // *Appl. Catal., A.* – 2018. – Vol. 564. – P. 43-55.
95. An G.W. Enhanced solar photoelectrochemical conversion efficiency of the hydrothermally-deposited TiO₂ nanorod arrays: effects of the light trapping and optimum charge transfer / Gli Woo An, M. Mahadik, W. Chae, H. Kim, Min Cho, J. Jang // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – Vol. 440. – P. 688-699.
96. Li C.-H. TiO₂ nanocrystals decorated Z-schemed core-shell CdS-CdO nanorod arrays as high efficiency anodes for photoelectrochemical hydrogen generation / Chia-Hsun Li, Chan-Wei Hsu, Shih-Yuan Lu // *J. Colloid Interface Sci.* – 2018. – Vol. 521. – P. 216-225.
97. Varjani S. Treatment of wastewater from petroleum industry: current practices and perspectives / S. Varjani, R. Joshi, V.K. Srivastava, H. Ngo, Wenshan Guo // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2020. – Vol. 27. – P. 27172-27180.
98. Ani I. Photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater by TiO₂- and ZnO-based photocatalysts: Recent development / I. Ani, U. Akpan, M. Olutoye, B. Hameed // *J. Cleaner Prod.* – 2008. – Vol. 205. – P. 930-954.
99. Mohite S. Photoelectrochemical performance and photoelectrocatalytic degradation of organic compounds using Ga: WO₃ thin films / S. Mohite, V. Ganbavle, K.Y. Rajpure // *J. Photochem. Photobiol., A.* – 2017. – Vol. 344. – P. 56-63.
100. Liu D.-C. Enhanced visible light photoelectrocatalytic degradation of organic contaminants by F and Sn co-doped TiO₂ photoelectrode / Dong-Cheng Liu, Junming Zhou, Jingiao Wang, Renwen Tian, Xin Li, Er Nie, Xianqing Piao, Zhuo Sun // *Chem. Eng. J.* – 2018. – Vol. 344. – P. 332-341.
101. Hunge Y. A highly efficient visible-light responsive sprayed WO₃/FTO photoanode for photoelectrocatalytic degradation of brilliant blue / Y. Hunge, A.A. Yadav, M. Mahadik, V. Mathe, C.H. Bhosale // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* – 2018. – Vol. 85. P. 273-281.
102. Niu P. Fabrication of bifunctional TiO₂/POM microspheres using a layer-by-

- layer method and photocatalytic activity for methyl orange degradation / P. Niu, Dunqing Wang, Aili Wang, Yuhua Liang, Xinfang Wang // *J. Nanomater.* – 2018.
103. Lezana N. Electrochemical and photoelectrochemical processes of Methylene blue oxidation by Ti/TiO₂ electrodes modified with Fe-allophane / Nicole Lezana, Francisco Fernández-Vidal, C. Berríos, E. Garrido-Ramírez // *J. Chil. Chem. Soc.* – 2017. – Vol. 62, № 2. – P. 3529-3534.
104. Yong D. MoS₂–GO nanocomposites synthesized via a hydrothermal hydrogel method for solar light photocatalytic degradation of methylene blue / D. Yong, Yifeng Zhou, W. Nie, Pengpeng Che // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – Vol. 357. – P. 1606-1612.
105. Yu C. Multi-branched Cu₂O nanowires for photocatalytic degradation of methyl orange / Chunxin Yu, Yun Shu, Xiaowei Zhou, Yang Ren, Zhu Liu // *Mater. Res. Exp.* – 2018. – Vol. 5, № 3. – P. 035046.
106. Zheng Q. Visible light photoelectrocatalytic degradation of methyl orange using anodized nanoporous WO₃ / Qing Zheng, Changha Lee // *Electrochim. Acta.* – 2014. – Vol. 115. – P. 140-145.
107. Tammina S.K. Photocatalytic degradation of methylene blue dye by nonconventional synthesized SnO₂ nanoparticles / Sai Kumar Tammina, B. Mandal, Nalinee Kanth Kadiyala // *Environ. Nanotechnol. Monit. Manage.* – 2018. – Vol. 10. – P. 339-350.
108. Fernández-Domene R.M. Elimination of pesticide atrazine by photoelectrocatalysis using a photoanode based on WO₃ nanosheets / R.M. Fernández-Domene, R. Sánchez-Tovar, B. Lucas-Granados, M.J. Muñoz-Portero, J. García-Antón // *Chem. Eng. J.* – 2018. – Vol. 350. – P. 1114-1124.
109. Garcia-Segura S. Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters / Sergi Garcia-Segura, E. Brillas // *J. Photochem. Photobiol. C.* – 2017. – Vol. 31. P. 1-35.
110. Zhou F. N-doped TiO₂/sepiolite nanocomposites with enhanced visible-light catalysis: Role of N precursors / Feng-shan Zhou, Huaibing Song, Hongquan

- Wang, S. Komarneni, Chunjie Yan // *Appl. Clay Sci.* – 2018. – Vol. 166. – P. 9-17.
111. Cheng X. Synthesis and characterization of N-doped TiO₂ and its enhanced visible-light photocatalytic activity / Xiuwen Cheng, Xiu-juan Yu, Zipeng Xing, Lisha Yang // *Arabian J. Chem.* – 2016. – Vol. 9. – P. 1706-1711.
112. Iwatsu M. Visible light-induced photocatalytic and antibacterial activity of N-doped TiO₂ / Misato Iwatsu, H. Kanetaka, T. Mokudai, T. Ogawa, M. Kawashita, K. Sasaki // *J. Biomed. Mater. Res.* – 2020. – Vol. 108, № 2, – P. 451-459.
113. Ho W. Low-temperature hydrothermal synthesis of S-doped TiO₂ with visible light photocatalytic activity / W. Ho, Jimmy C. Yu, Shun-cheng Lee // *J. Solid State Chem.* – 2016. – Vol. 179. – P. 1171-1176.
114. Simsek E. Solvothermal synthesized boron doped TiO₂ catalysts: Photocatalytic degradation of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals under visible light irradiation / Esra Bilgin Simsek // *Appl. Catal.* – 2017. – Vol. 200. – P. 309-322.
115. Hong X. Visible-Light-Activated Nanoparticle Photocatalyst of Iodine-Doped Titanium Dioxide / Xiaoting Hong, Zhengpeng Wang, W. Cai, F. Lu, Jun Zhang, Yanzhu Yang, Na Ma, Yingjun Liu // *Chemistry of Materials.* – 2005. – Vol. 7, № 6. – P. 1548-1552.
116. Yang C. Porous carbon-doped TiO₂ on TiC nanostructures for enhanced photocatalytic hydrogen production under visible light / Chengwu Yang, Xinyu Zhang, J. Qin, X. Shen, R. Yu, M. Ma, Riping Liu // *J. Catal.* – 2017. – Vol. 347. – P. 36-44.
117. Klosek S. Visible Light Driven V-Doped TiO₂ Photocatalyst and Its Photooxidation of Ethanol / S. Klosek, D. Raftery // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2001. – Vol. 105. – P. 2815-2819.
118. Alzamly A. Tunable band gap of Bi³⁺-doped anatase TiO₂ for enhanced photocatalytic removal of acetaminophen under UV-visible light irradiation / Ahmed Alzamly, F. Hamed, Tholkappiyan Ramachandran, Maram Bakiro,

- Salwa Hussein Ahmed, S. Mansour, S. Salem, Khaldiha Abdul al, Nawf Saif Al Kaabi, Mohammed A. Meetani, A. Khaleel // *J. Water Reuse Desalin.* – 2018. – Vol. 9, № 1. – P. 31-46.
119. Ali T. Photocatalytic performance of Fe-doped TiO₂ nanoparticles under visible-light irradiation / T. Ali, P. Tripathi, A. Azam, W. Raza, Arham S. Ahmed, Ateeq Ahmed, M. Muneer // *Mater. Res. Express.* – 2017. – Vol. 4, № 1. – P. 015022.
120. Ahadi S. Characteristics and photocatalytic behavior of Fe and Cu doped TiO₂ prepared by combined sol-gel and mechanical alloying / S. Ahadi, Nikta S. Moalej, S. Sheibani // *Solid State Sci.* – 2019. – Vol. 96. – P. 105975.
121. Zhang Q. A Highly Active Titanium Dioxide Based Visible-Light Photocatalyst with Nonmetal Doping and Plasmonic Metal Decoration / Qiao Zhang, D. Q. Lima, Ilkeun Lee, F. Zaera, M. Chi, Yadong Yin // *Angew. Chem.* – 2011. – Vol. 50. – P. 7088-7092.
122. Hamadani M. Synthesis of cysteine, cobalt and copper-doped TiO₂ nanophotocatalysts with excellent visible-light-induced photocatalytic activity / M. Hamadani, S. Karimzadeh, V. Jabbari, D. Villagrán // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2016. – Vol. 41. – P. 168-176.
123. Mathew S. Cu-Doped TiO₂: Visible Light Assisted Photocatalytic Antimicrobial Activity / Snehamol Mathew, Priyanka Ganguly, S. Rhatigan, V. Kumaravel, C. Byrne, S. Hinder, J. Bartlett, M. Nolan, S. Pillai // *Appl. Sci.* – 2018. – Vol. 8, № 11. – P. 2067.
124. Shelar S.G. Enhancement of visible light induced photocatalytic degradation of Eosin-Y by using TiO₂ and Ag doped TiO₂ nano catalyst / Sunil G. Shelar, Vilas K. Mahajan, S. P. Patil, G. Sonawane // *J. Mater. Environ. Sci.* – 2019. – Vol. 10, № 5. – P. 431-441.
125. Arasi S. Impact of dysprosium (Dy³⁺) doping on size, optical and dielectric properties of titanium dioxide nanoparticles grown by low temperature hydrothermal method / S. Arasi, M. Raj, J. Madhavan // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* – 2018. – Vol. 29, № 4. – P. 3170-3177.

126. Kumar M.P. Rare Earth Doped Semiconductor Nanomaterials and its Photocatalytic and Antimicrobial Activities / M.P. Kumar, A. G. Suganya Josephine, G. Tamilarasan, A. Sivasamy, J. Sridevi // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2018. – Vol. 6, № 4. – P. 3907-3917.
127. Li J. Sn doped TiO₂ nanotube with oxygen vacancy for highly efficient visible light photocatalysis / Jinliang Li, Xingtao Xu, Xinjuan Liu, Caiyan Yu, D. Yan, Zhuo Sun, L. Pan // *J. Alloys Compd.* – 2016. – Vol. 679. – P. 454-462.
128. Zhou F. TiO₂/Sepiolite nanocomposites doped with rare earth ions: Preparation, characterization and visible light photocatalytic activity / Fengshan Zhou, Chunjie Yan, Qi Sun, S. Komarneni // *Microporous and Mesoporous Mater.* – 2019. – Vol. 274. – P. 25-32.
129. Yalçın Y. Fe⁺³-doped TiO₂: A combined experimental and computational approach to the evaluation of visible light activity / Yelda Yalçın, M. Kiliç, Zekiye Çınar // *Appl. Catal., B.* – 2010. – Vol. 99. – P. 469-477.
130. Zhang X. Anatase TiO₂ sheet-assisted synthesis of Ti³⁺ self-doped mixed phase TiO₂ sheet with superior visible-light photocatalytic performance: Roles of anatase TiO₂ sheet / Xiaojie Zhang, Guoqing Zuo, Xin Lu, Changqing Tang, Shuo Cao, Miao Yu // *J. Colloid Interface Sci.* – 2017. – Vol. 490. – P. 774-782.
131. Hu M. Ti³⁺ self-doped mesoporous black TiO₂/SiO₂/g-C₃N₄ sheets heterojunctions as remarkable visible-light driven photocatalysts / Mengqiao Hu, Zipeng Xing, Yan Cao, Zhenzi Li, Xu Yan, Ziyuan Xiu, Tianyu Zhao, Shilin Yang, W. Zhou // *Appl. Catal., B.* – 2018. – Vol. 226. – P. 499-508.
132. Hu M. Ti³⁺ self-doped mesoporous black TiO₂/SiO₂ nanocomposite as remarkable visible light photocatalyst / Mengqiao Hu, Yan Cao, Zhenzi Li, Shilin Yang, Zipeng Xing // *Appl. Surf. Sci.* – 2017. – Vol. 426. – P. 734-744.
133. Zhou Y. Stable Ti³⁺ Self-Doped Anatase-Rutile Mixed TiO₂ with Enhanced Visible Light Utilization and Durability / Yan Zhou, Chang-wei Chen, Ningning Wang, Yingying Li, H. Ding // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – Vol. 120, № 11. – P. 6116-6124.

134. Fan C. Preparation of nano-TiO₂ doped with cerium and its photocatalytic activity / C. Fan, P. Xue, Yan-Ping Sun // *J. Rare Earths.* – 2006. – Vol. 24. – P. 309-313.
135. El-Bahy Z.M. Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye / Z.M. El-Bahy, A. Ismail, R. Mohamed // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – Vol. 166, № 1. – P. 138-143.
136. Shi J. Preparation, characterization and photocatalytic activities of holmium-doped titanium dioxide nanoparticles / Jian Shi, Jing-tang Zheng, Pengwu Wu // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – Vol. 161, № 1. – P. 416-422.
137. Kalantari K. Synthesis and characterization of N-doped TiO₂ nanoparticles and their application in photocatalytic oxidation of dibenzothiophene under visible light / K. Kalantari, M. Kalbasi, M. Sohrabi, S.J. Royae // *Ceram. Int.* – 2016. – Vol. 42. – P. 14834-14842.
138. Irie H. Carbon-doped Anatase TiO₂ Powders as a Visible-light Sensitive Photocatalyst / H. Irie, Yuka Watanabe, K. Hashimoto // *Chem. Lett.* – 2003. – Vol. 32, № 8. – P. 772-773.
139. Ren W. Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO₂ / Wenjie Ren, Zhihui Ai, Falong Jia, Lizhi Zhang, Xiaoxing Fan, Z. Zou // *Appl. Catal., B.* – 2007. – Vol. 69. – P. 138-144.
140. Ohno T. Photocatalytic Activity of S-doped TiO₂ Photocatalyst under Visible Light / Teruhisa Ohno, Takahiro Mitsui, Michio Matsumura // *Chem. Lett.* – 2003. – Vol. 32, № 4. – P. 364-365.
141. Ohno T. Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light / T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, Takahiro Mitsui, M. Matsumura // *Appl. Catal.* – 2004. – Vol. 265. – P. 115-121.
142. Yu W. Enhanced visible light photocatalytic degradation of methylene blue by F-doped TiO₂ / Wei Yu, Xinjuan Liu, L. Pan, Jinliang Li, Junying Liu, Jing Zhang, Ping Li, C. Chen, Zhuo Sun // *Appl. Surf. Sci.* – 2014. – Vol. 319. – P.

- 107-112.
143. Moradi H. Fabrication of Fe-doped TiO₂ nanoparticles and investigation of photocatalytic decolorization of reactive red 198 under visible light irradiation / H. Moradi, A. Eshaghi, S. R. Hosseini, K. Ghani // *Ultrason. Sonochem.* – 2016. – Vol. 32. – P. 314-319.
144. Kallel W. Y-Dy doped and co-doped TiO₂. Enhancement of photocatalytic activity under visible light irradiation / W. Kallel, S. Bouattour // *Physicochem. Probl. Miner. Process.* – 2017. – Vol. 53. – P. 427-442.
145. Štengl V. Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO₂ nanoparticles / V. Štengl, S. Bakardjieva, N. Murafa // *Mater. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 114. – P. 217-226.
146. Al-Maliki F.J. Synthesis of Tb-doped titanium dioxide nanostructures by sol-gel method for environmental photocatalysis applications / F.J. Al-Maliki, Nora H. Al-Lamey // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2017. – Vol. 81. – P. 276-283.
147. Шмелев А.А. Мезопористый диоксид титана, допированный диспрозием, как эффективный адсорбент некоторых органических поллютантов / А.А. Шмелев, Р.В. Шафигулин, А.В. Буланова // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2021. – Т. 21, № 6. – С. 833-840.
148. Shmelev A.A. Dysprosium-doped mesoporous TiO₂ as an effective photocatalyst for the oxidation of methyl orange, o- and m-xylenes / Aleksandr A. Shmelev, R. Shafigulin, A. Bulanova // *React. Kinet., Mech. Catal.* – 2022. – Vol. 135. – P. 1047-1058.
149. Mousavi M. Photocatalytic degradation of different pollutants by the novel gCN-NS/Black-TiO₂ heterojunction photocatalyst under visible light: Introducing a photodegradation model and optimization by response surface methodology (RSM) / M. Mousavi, Meisam Soleimani, M. Hamzehloo, Alireza Badiie, Jahan B. Ghasemi // *Mater. Chem. Phys.* – 2021. – Vol. 258. – P. 123912.
150. Mathew S. Effect of chalcogens (S, Se, and Te) on the anatase phase

- stability and photocatalytic antimicrobial activity of TiO₂ / Snehamol Mathew, Priyanka Ganguly, V. Kumaravel, J. Harrison, S. Hinder, J. Bartlett, S. Pillai // Mater. Today: Proc. – 2020. – Vol. 33. – P. 2458-2464.
151. Liu Y. Novel and efficient synthesis of Ag-ZnO nanoparticles for the sunlight-induced photocatalytic degradation / Yutong Liu, Qiuping Zhang, Ming Xu, Huan Yuan, Yu Chen, Jiayi Zhang, K. Luo, Jinguan Zhang, B. You // Appl. Surf. Sci. – 2019. – Vol. 476. – P. 632-640.
152. Zikriya M. Spectroscopic observations of nanosized TiO₂ by the hydrothermal method / Mohamed Zikriya, Y. Nadaf, P. Bharaty, C. Renuka // J. Rare Earths. – 2019. – Vol. 37. – P. 24-31.
153. Brunauer S. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases / S. Brunauer, L.S. Deming, W. Deming, E. Teller // J. Am. Chem. Soc. – 1940. – Vol. 62. – P. 1723-1732.
154. Chen Q. The structure, spectra and properties of Dy₂O₃ modified diamagnetic lead-bismuth-germanium glasses / Qiuling Chen, Meng Zhang, Qihua Ma, Qingwei Wang // J. Non-Cryst. Solids. – 2019. – Vol. 507. – P. 46-55.
155. Lee J.Y. Sonochemical Synthesis of Ce-doped TiO₂ Nanostructure: A Visible-Light-Driven Photocatalyst for Degradation of Toluene and O-Xylene / Joon Yeob Lee, Jeong-Hak Choi // Materials. – 2019. – Vol. 12, № 8. – P. 1265.
156. Nhuyen C.H. Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO₂ photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways / Chi Hieu Nguyen, Chun-Chieh Fu, R. Juang // J. Cleaner Prod. – 2018. – Vol. 202. – P. 413-427.
157. Zyoud A. Alternative natural dyes in water purification: Anthocyanin as TiO₂-sensitizer in methyl orange photo-degradation / A. Zyoud, Nidal Zaatar, I. Saadeddin, M. Helal, G. Campet, M. Hakim, Daehoon Park, H. Hilal // Solid State Sci. – 2011. – Vol. 13. – P. 1268-1275.
158. Lofti H. Kinetic modeling of removal of aromatic hydrocarbons from

petroleum wastewaters by UiO-66-NH₂/TiO₂/ZnO nanocomposite / Hossein Lofti, A. Heydarinasab, M. Mansouri, S.H. Hosseini // J. Environ. Chem. Eng. – 2022. – Vol. 10, № 1. – P. 107066.

159. Azad K. Photodegradation of methyl orange in aqueous solution by the visible light active Co:La:TiO₂ nanocomposite / K. Azad, P. Gajanan // Chem. Sci. J. – 2017. – Vol. 8, № 3. – P. 1000164.