
НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ ТА МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

УДК 549.514.61; 549.514.62; 549.514.63

В. С. Рібун¹, М. М. Пенгрин¹, Х. О. Савка¹, І. В. Тарасюк²

Нові фотокаталітичні системи на основі наноструктурованого діоксиду титану (огляд)

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: ribun.vika@gmail.com*

*²Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. С. Бандери, 12, Львів, 76013, Україна*

У статті розглянуто синтез, дослідження властивостей та застосування наноструктурованого титан (IV) оксиду різних поліморфних модифікацій. Окрема увага приділена способам покращення фотокаталітичних властивостей TiO_2 та його застосуванню в різних галузях.

Ключові слова: анатаз, рутил, фотокаталізатор, легування, адсорбент.

V. S. Ribun¹, M. M. Penhryn¹, K. O. Savka¹, I. V. Tarasiuk²

New photocatalytic systems based on nanostructured titanium dioxide (A Review)

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University Shevchenko Street, 57 Ivano-Frankivsk, 76000
Lviv Polytechnic National University, 12, Bandera Str., Lviv, 76013, Ukraine*

The article deals with the synthesis, study of properties and application of nanostructured titanium (IV) oxide of various polymorphic modifications. Particular attention is paid to the study of ways to improve the photocatalytic properties of TiO_2 and its application in different fields.

Key words: anatase, rutile, photocatalyst, doping, adsorbent.

Стаття постуила до редакції 5.01.2020; прийнята до друку 20.01.2020.

Передмова

Титан (IV) оксид має велике значення у сучасних технологіях через свої каталітичні та напівпровідникові властивості. TiO_2 є досить дешевим, хімічно стабільним, не токсичним та біосумісним матеріалом.

TiO_2 та композити на його основі привертають увагу дослідників як сорбенти та наповнювачі у фармацевтичній та косметичній галузях. Харчовий діоксид титану на сьогодні знайшов широку сферу застосування, в тому числі при виготовленні пресервів, кондитерських виробів, жувальної гумки, сирів, сухого молока тощо. Своє застосування діоксид

титану знайшов і в косметичній сфері. Він надає косметичним засобам білий колір. Також TiO_2 використовується в кремах для засмаги, оскільки заслужив славу кращого інгредієнта для зменшення негативного впливу ультрафіолетових променів, які провокують розвиток пістряку шкіри. З косметичною метою ця сполука застосовується у вигляді нанорозмірних частинок. До переваг діоксиду титану можна віднести хімічну нейтральність, тобто він не вступає в реакцію з поверхнею шкіри, у зв'язку з чим не провокує розвиток алергії.

Діоксид титану високої ступені дисперсності виявляє фотокаталітичну активність. Розклад органічних поліюгантів у повітрі та водному середовищі з використанням TiO_2 (як фотокаталізатора) широко використовується для ліквідації забруднення навколишнього середовища. На сьогодні наноструктури TiO_2 широко застосовують для фотодеградації органічних речовин та для розкладу води з метою одержання молекулярних водню та кисню. Відомі самоочищувальні будівельні покриття, які застосовують у густо населених мегаполісах з високим ступенем забруднення повітря. Проте, найважливішою галуззю застосування діоксиду титану є очищення та знезараження стічних вод.

Саме такий широкий спектр використання діоксиду титану і пояснює все більшу і більшу зацікавленість науковців у дослідженні властивостей та створенні нових матеріалів на основі наночастинок TiO_2 .

1. Кристалічна будова та властивості TiO_2

Діоксид титану це єдиний відомий в Природі оксидний матеріал, який за нормальних фізичних умов має три поліморфні модифікації: рутил, анатаз і брукіт (рис.1). Із цих кристалічних модифікацій структури анатазу і

брукіту є метастабільними. Зокрема, при нагріванні за температури 600-1200°C вони трансформуються в рутил [1]. Структура рутилу і анатазу належить до тетрагональної сингонії. Цим модифікаціям відповідають просторові групи $P42/mnm$ і $I41/amd$ (табл.1). Брукіт володіє орбітальною структурою (просторова група $Pbca$). За високого тиску виявлені ще 5 метастабільних модифікацій діоксиду титану: TiO_2 II – колумбіт; TiO_2 III – боделіт; TiO_2 (R) – рамзеліт; TiO_2 – моноклінік; TiO_2 (H) – голландит [1,2].

Із вказаних кристалічних різновидів TiO_2 налагоджене багатотонажне промислове виробництво тільки рутилу. Він використовується як пігмент, наповнювач фарб, полімерів, компонент харчових продуктів, косметики, зубних паст тощо.

Діоксид титану, зокрема його кристалічні модифікації анатаз і рутил, володіють унікальними оптичними, адсорбційними та фотокаталітичними властивостями. На основі вказаних модифікацій виготовляють фотонні функціональні матеріали, плівкові електрохромні покриття, газові сенсори, адсорбенти для вилучення з водного середовища йонів важких металів тощо [2-4].

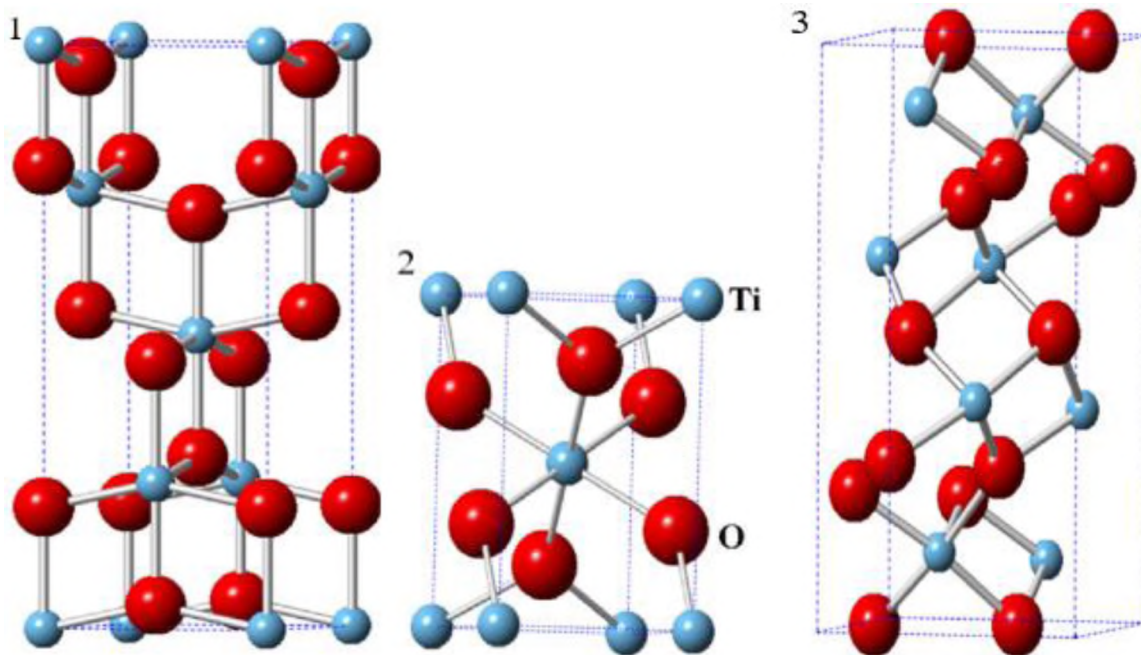


Рис. 1. Кристалічні форми TiO_2 : 1 – анатаз; 2 – рутил; 3 – брукіт [3].

Таблиця 1.

Параметри кристалічних структур TiO_2 різних модифікацій [4 – 6]

Параметри	Анатаз	Рутил	Брукіт
Кристалічна структура	Тетрагональна	Тетрагональна	Ромбічна
Параметри кристалічної решітки, нм	$a=b=0,3784$ $c=0,9515$	$a=b=0,45936$ $c=0,29587$	$a=0,9184$ $b=0,5447$ $c=0,5154$
Число одиниць γ	2	2	4

комірці			
Просторова група	L4/amd	P4/mmm	Pbca
Густина	3,79	4,13	3,99
Довжина зв'язку Ti-O, нм	0,1937(4) 0,1965(2)	0,1949(4) 0,1980(2)	0,187 – 0,204
Кут зв'язку O-Ti-O	77,7° - 92,6°	81,2° - 90,0°	77,0° - 105
Ширина забороненої зони, eV	3,2	3,0	3,3
Температурна стабільність, К	до 673 – 1273	з 673 – 1273	до ~1000

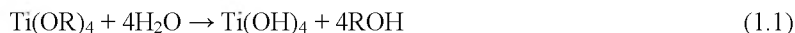
Тетрагональна кристалічна структура рутилу є найстабільнішою, оскільки октаедри TiO_6 є найменш спотвореними [5-9].

2. Методи отримання наноструктур на основі титан (IV) оксиду

2.1. Серед рідкофазних процесів

широкого застосування набув золь – гель метод синтезу TiO_2 . Перевага золь – гелевого процесу є його дешевизна. За допомогою цієї методики

1) гідроліз:



2) поліконденсація:



де R – етил, ізопропіл тощо

При переході рідкого золю в тверду гелеву фазу відбувається поліконденсація, яка призводить до утворення твердого продукту. Розмір частинок золю залежить від складу розчину, температури та рН реакційного середовища [14].

Переваги золь – гелевого методу полягають у наступному:

- утворений продукт є достатньо однорідним;
- наночастинки мають відповідний розмір та форму;
- метод дозволяє створювати багатокомпонентні матеріали
- не потрібне коштовне обладнання
- низька температура утворення діоксиду титану
- метод дозволяє синтезувати плівки з високою фотокаталітичною активністю.

Різні види наноструктур TiO_2 (нанотрубки, ностержні) можуть бути синтезовані з використанням саме золь – гель технології.

2.2. Різновидом золь – гель методу, що поширений і вартий окремої аналізи, є темплатний спосіб отримання наноструктур.

під час гідролізу титанвмісного прекурсору синтезують наноструктурований TiO_2 . Зазвичай гідролізу піддають алкоксиди титану (IV) із застосуванням кислотних каталізаторів [10–12]. Синтез складається з трьох етапів: гідроліз, поліконденсація та сушка готового продукту. Гідроліз алкоксидів металів та поліконденсація для отримання гелів відбуваються за наведеними нижче рівняннями [13]:

Цей спосіб застосовують для одержання TiO_2 у вигляді наностержнів, нанотрубок або пористих матеріалів, в яких пори є певного розміру та орієнтованими в одному напрямку. Синтез ведуть в об'ємі пор іншого матеріалу (темплата), який має відповідну структуру.

В якості темплатів використовують пористі анодні мембрани з глинозему. Для отримання нанородів анодну мембрану глинозему поміщають в прогрітий після сушіння TiO_2 [15]. Пористий анодний оксид алюмінію товщиною 60 мкм та діаметром пор 100 нм використовують як шаблон. Для отримання нанопровідної маси TiO_2 можна використовувати електрофорезне осадження колоїдних суспензій TiO_2 в пори анодних мембран глинозему [16].

В іншому способі титан тетраізопропоксид розчиняють в етанолі при кімнатній температурі, а потім додають льодяної оцтової кислоти, яка змішана з демінералізованою водою та етанолом, з використанням HNO_3 для забезпечення рН = 2-3. Анодні мембрани глинозему (АМГ) використовуються як катод, а платина - як анод. Нановолокна TiO_2 отримують після розчинення шаблону АМГ у 5% розчині NaOH. Прекурсорами є бутоксититан,

ізопропоксититан, та тетраклорид титан в розчині HCl [17].

Авторами [18] за допомогою темплатного методу були синтезовані нанотрубки із внутрішнім та зовнішнім діаметрами приблизно 5 - 8 нм.

2.3. Гідротермальний синтез – це складний і дорогавартісний метод хемічного синтезу оксидів металів, комплексних оксидів, твердих розчинів та композитних наночастинок. Гідротермальний синтез протікає при тиску вище 0,1 МПа за температури вище 100°C та визначеному рН середовища. Процес ведуть в сталевих посудинах високого тиску – автоклавах з тефлоновими стаканами, або без них за умови контролю температури або тиску і з визначеним рН водних розчинів. Складові реакційної суміші, що переходять в рідкий стан, зазвичай утворюють іншу сполуку, що є

термодинамічно стабільнішою, ніж вихідні речовини. Значення температури, тиску, рН середовища та природа розчинника мають вплив на якість одержаних наночастинок [19, 20]. Гідротермальні синтези вважають перспективними способами для отримання наночастинок титан (IV) оксиду.

Прикладом використання даного способу є синтез проведений в роботі [20], де 0,5 М розчин бутоксититану в 2 – пропанолі додавали до дистильованої води у співвідношенні 1:4 при постійному перемішуванні протягом 45 хвилин. Утворений гель піддавали гідротермальній обробці. На рис. 2 представлені зображення наночастинок TiO_2 після гідротермічної обробки пептизованого гелю при (а) 210°C і (б) 270°C [20].

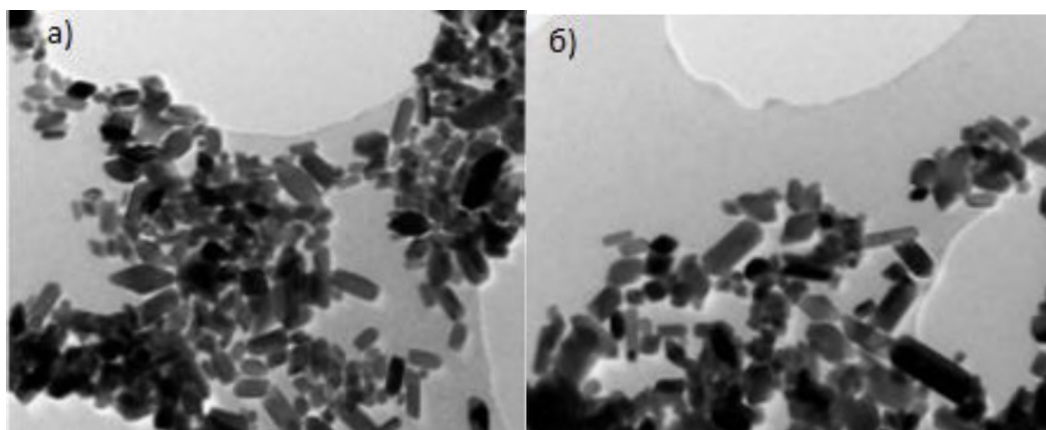


Рис. 2. Наночастинки TiO_2 після гідротермічної обробки пептизованого гелю при: а – 210°C; б – 270°C [20].

Автори [21] синтезували наноструктури TiO_2 , використовуючи гідротермальну обробку водних розчинів титанвмісного прекурсор, який готували змішуванням у стехіометричному співвідношенні титан тетраізопропоксиду з дейонізованою водою.

Нановолокна TiO_2 (рис. 3) були синтезовані в автоклаві без перемішування, використовуючи порошки TiO_2 та розчини натрій гідроксиду з концентрацією від 10 М до 15 М [22].

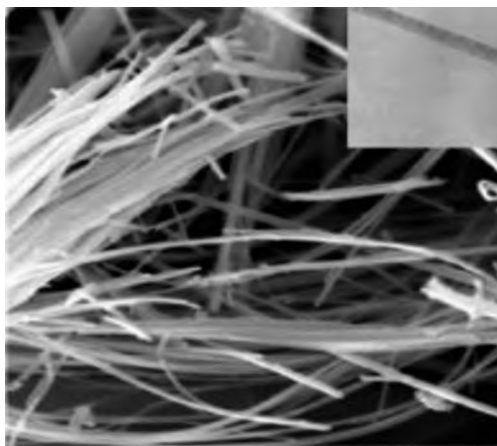


Рис. 3. Зображення нановолокон TiO_2 [22].

За допомогою гідротермального способу також були синтезовані і нанотрубки TiO_2 . Порошок TiO_2 обробляли водним розчином NaOH на протязі 20 год. за температури $20^\circ - 110^\circ\text{C}$. Дисперсні частинки з наноструктурою промивали розчином хлоридної кислоти в дейонізованій воді. Також, нанотрубки TiO_2 [23] були синтезовані за допомогою гідротермальної обробки суміші 5 г анатазної форми TiO_2 з 180 мл 10 M NaOH при постійному перемішуванні на протязі 1 год. Після гідротермальної реакції отриманий осад

відділяли за допомогою центрифугування. Осад промивали розведеною хлоридною кислотою до досягнення $\text{pH} = 7$. На рис. 4 і 5 зображено нанотрубки отримані гідротермальним способом. В способі [25] для одержання наностержнів анатазу або рутилу як темплату використовували пористі мембрани, основою яких є оксид алюмінію. Автори [26] синтезували нанотрубки TiO_2 використовуючи Al_2O_3 -мембрани способом їх довготривалого контакту (12-48 год) із розчином титан (IV) фториду ($\text{pH}=2,1$) [27].

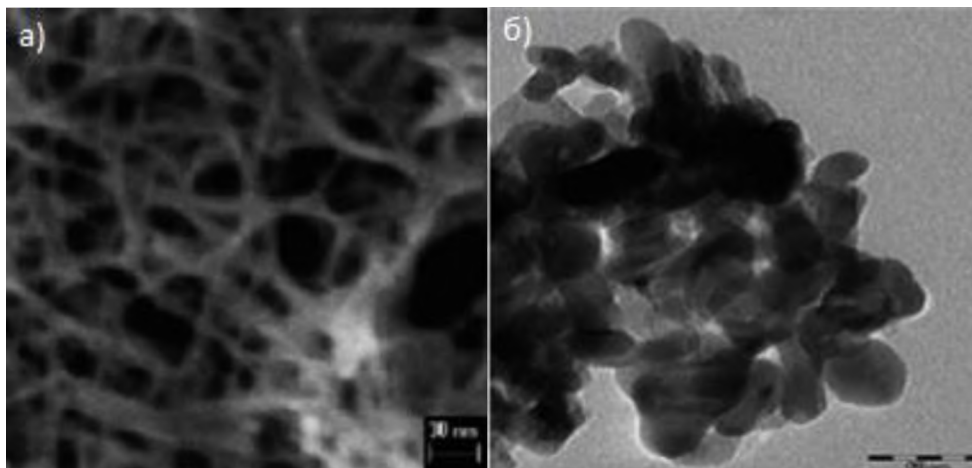


Рис. 4. Зображення електронної мікроскопії: а – титанових порошоків; б – нанотрубок титану [24].

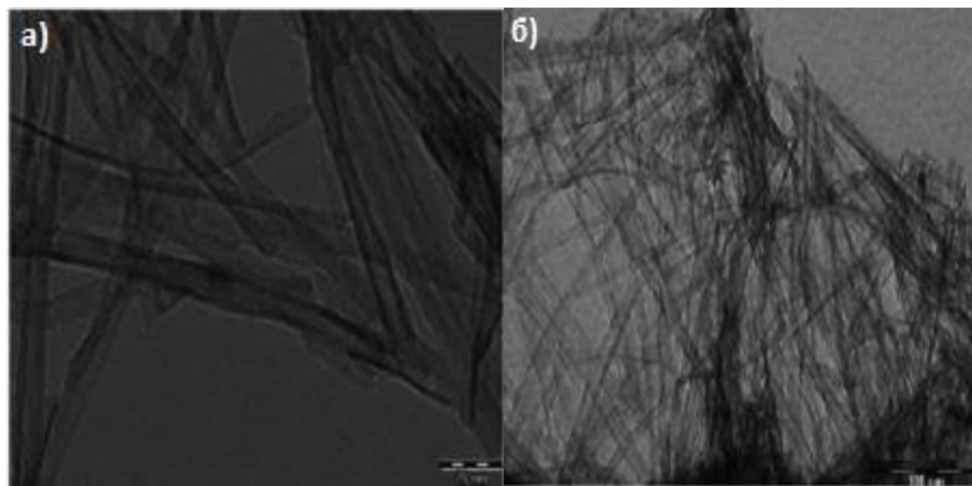


Рис. 5. Зображення нанотрубок титану: а – невелике збільшення; б – велике збільшення [24].

2.4. Щоб отримати новітні наноплівки використовують електрохімічні процеси, які не вимагають високих температур, наприклад, шляхом електрохімічного окиснення титанового аноду [28 – 30] або шляхом взаємодії металічного титану з окиснювальним середовищем [31 – 33].

На властивості утворених плівок впливають такі параметри електролізу, як: густина струму, напруга на електродах,

потенціал, pH середовища та температура [34]. У типовому процесі використовують пластину титану, який слугує за анод та платиновий катод, занурені у ванну з електролітом. При ввімкненні електроживлення електрони з електроліту починають рухатися до позитивного аноду. Проходячи через джерело струму, електрони направляються до катоду. Далі вони реагують з йонами водню, в результаті чого

виділяється газ водень. Для пористої плівки визначальним чинником є склад електроліту.

Авторами [35] вперше було описано отримання нанотрубок TiO_2 , використовуючи анодне окиснення. Подальші дослідження розширили уявлення про будову [36], розмір пор нанотрубок [37, 38].

Товщина стінки типових нанотрубок TiO_2 може становити від 5 до 30 нм, розмір пор - від 20 до 350 нм, а довжина нанотрубок TiO_2 може складати від 0,2 до 1000 нм. Автори [37, 38] використали фторидний електроліт для утворення плівок TiO_2 з пористою поверхнею шляхом електрохімічного окиснення титану. В роботі [39] зазначена можливість використання розбавленої H_2SO_4 як електроліту.

Довжина утворених нанотрубок в електрохімічних процесах може змінюватися внаслідок регулювання рН електроліту, який містить гліцерол, воду та 0,5% NH_4F . рН було доведено до 5,6, використовуючи H_2SO_4 . Довжина нанотрубок сягала 950 нм. Нанотрубки розміром 16 нм були синтезовані анодуванням за рН = 5,6, яке досягали шляхом введення в електроліт 0,1М CH_3COONa .

2.5. Спосіб електроспіннінгу здійснюється за допомогою впорскування прекурсорів крізь фільтри, які виготовлені з нержавіючої криці, застосовуючи високу електричну напругу, що дозволяє отримати волокнисті сітки на колекторі. Цим методом можна отримати одновимірні нанорозмірні

структури оксидів металів зазначеного складу та морфології залежно від типу розчинника, його в'язкості, тиску та електричної напруги [40 - 42].

Розчин для отримання нановолокон TiO_2 був приготовлений змішуванням відповідних кількостей полівінілпіролідону, етанолу, оцтової кислоти і тетрабутоксититану. Суміш була гомогенізована ультразвуком. Отриманим розчином заповнювали пластиковий шприц. До голок і металічної сітки прикладали постійну електричну напругу 12 кВ. Розчин прекурсорів періодично додавали зі швидкістю $2,5 \text{ см}^3/\text{год}$, а одержані нановолокна осаджували на сітці з тонкого дроту. Отримані нановолокна відокремлювали від сітки пінцетом, термооброблювали за температури 500°C протягом 2 год. для того, щоби з отриманих нановолокон видалити органічні складники.

2.6. Процеси газової конденсації зазвичай використовують для синтезу волокон чи плівок.

В газофазних процесах газу слід нагрівати відповідним теплоносієм. Піддаючи рідкий прекурсор та тетраізопропоксититан піролізу в змішаних газах (гелій+кисень) можна отримати кристалічні TiO_2 -плівки з розмірами пор менше 10нм [43]. Цим же способом були отримані аморфні наночастинки TiO_2 [44] та наностержні з довжиною 0,5 – 2 нм та діаметром близько 50 – 100 нм (рис. 6).

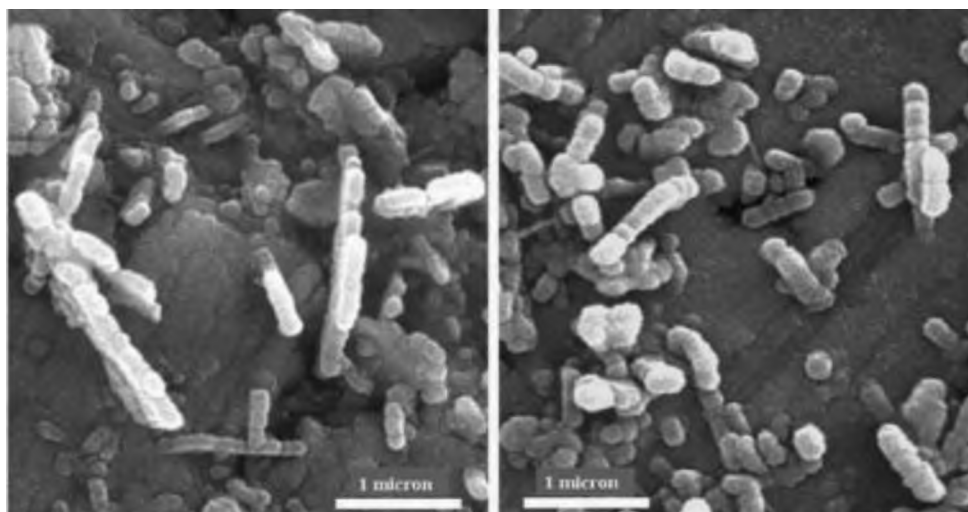


Рис. 6. Аморфні наночастинки TiO_2 та наностержні з довжиною 0,5 – 2 нм та діаметром близько 50 – 100 нм.

В якості прекурсора використовували тетраізопропоксититан. Його початкова концентрація впливає на розмір частинок аерозолу, який утворюється в результаті хемічної реакції, що проходить в газовій фазі [45]. Розмір наночастинок TiO_2 не перевищує 10 – 60 нм. Проведення реакції на силікагелі прискорює утворення наночастинок TiO_2 [46].

Необхідна температура у реакторі забезпечувалась за допомогою трубчастої печі. Синтез фотокатализатора на основі наночастинок TiO_2 та силікагелю складається з таких стадій:

- попередня обробка вихідних матеріалів;
- газофазна хемічна реакція;

- стадія кристалізації.

Крім того до методів хімічного осадження з газової фази відносять; електростатичний, розпиловальний гідроліз, дифузійний піроліз [47], ультразвуковий розпиловальний піроліз [48–50], лазерноіндукований піроліз [51, 52] та гідроліз, на який впливають ультразвуком тощо.

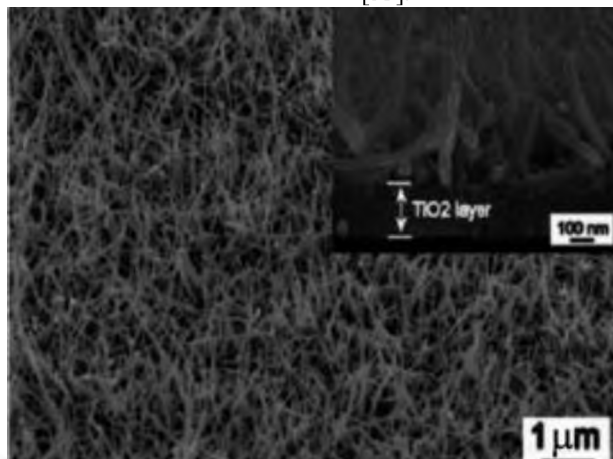


Рис. 7. Зображення нановолокнистого TiO_2 , одержаного фізичним осадженням.

Автори [56] провели осадження нановолокнистого TiO_2 на кремнеземному субстраті за допомогою термічного випаровування титанового порошку в печі. Формування наноструктури $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ залежало від відстані до субстрату та тривалістю процесу. Формування наночастинок TiO_2 шляхом термічного випаровування порошку титану складається з двох стадій. За допомогою радіочастотної котушки порошок титану нагрівався в середині кварцового реактора в атмосфері змішаних газів – аргон розведений киснем [56].

3. Застосування титан (IV) оксиду в якості фотокаталізатора

Фотокаталізом називають хемічні реакції за участю фотокаталізаторів, які активуються квантами світлового електромагнітного випромінювання. [57].

Ефект фотокаталізу був відкритим ще в 20-ті роки минулого століття. Проте, найбільший інтерес до фотокаталізу викликала робота авторів [58], які в 1972 році відкрили шлях для широкого застосування діоксиду титану при конверсії сонячної енергії. З цього моменту розроблена велика кількість різноманітних каталізаторів.

Фотокаталітичні реакції мають характерні ознаки. Насамперед, фотокаталізатор, який змінює швидкість реакції, є не пасивний, а активний учасник хемічної реакції. Фотокаталізатор може брати участь у

2.6.1. Серед багатьох відомих способів синтезу нановолокнистого TiO_2 , найпоширенішими є фізичні методи газозного осадження [53–55]. TiO_2 осаджують на субстраті з використанням золота як каталізатора [53, 54]. На рис.7 показані зображення нановолокнистого TiO_2 , синтезовані способом фізичного газозного осадження [53].

проміжних стадіях і після закінчення реакції він повністю регенерується, тобто виходить із реакції таким, як і вступив в реакцію. В ідеальному випадку фотокаталізатор повинен зберігати свої властивості протягом довгого часу. Однак у багатьох випадках склад фотокаталізатора змінюється в більшій чи меншій мірі. Часто фотокаталізатор отрується самими продуктами реакції і його активність поступово зменшується. Наявність фотокаталітичних властивостей різних матеріалів зумовлена особливостями їх електронної структури, а саме наявністю в них валентної зони провідності. В основному в якості фотоактивних матеріалів використовують оксиди різних металів-напівпровідників [59].

Підвищеною активністю володіють нанорозмірні каталізатори. Це можна пояснити високим ступенем дисперсності матеріалів, тобто число атомів на поверхні або на гранях кристалів порівнюване (приблизно однакове) з числом атомів, які розміщені в середині кристала. Крім того, при наближенні розмірів частинок напівпровідникових фотокаталізаторів до кількох нанометрів, довжина хвилі електрона стає співрозмірною з розміром кристала. Нанорозмірні частинки твердої речовини, в яких з'являються квантові ефекти, називають Q-частинками [60].

На рис. 8 наведена схема практичного застосування фотокаталізу.

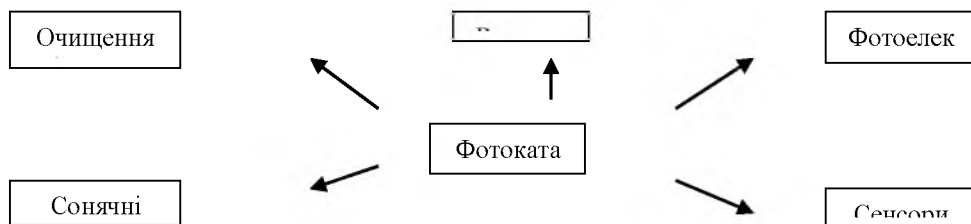


Рис.8. Схема практичного застосування фотокаталізу з використанням TiO₂.

Відкриття в 1972 році авторами [60] явища фотокаталітичного розкладу води на поверхні частинок TiO₂ дало поштовх до поглибленого вивчення його фізико-хімічних властивостей, розробки нових способів одержання діоксиду титану з заданими характеристиками, пошуку нових галузей використання оксидного матеріалу.

Останнім часом велику популярність в якості фотокатализатора отримав діоксид титану. Перспективність застосування TiO₂ пов'язують з його окислювальною активністю, хімічною стабільністю, нетоксичністю та низькою вартістю [61 – 64].

Розклад органічних політантів у повітрі та водному середовищі з використанням TiO₂ як фотокатализатора є перспективним методом ліквідації забруднення навколишнього середовища [65 – 67]. При очистці стічних вод використовують активовані окиснюючі процеси (АОП), які застосовуються для розкладу органічних політантів, що не розкладаються біологічним шляхом. Фотокаталітичний розклад може бути гомогенним, гетерогенним або

комбінованим. Головною вимогою до фотокатализатора є його здатність утворювати на поверхні сильний окисник – гідроксильний радикал (OH·), що здатний окиснювати органічні сполуки [68].

Як правило для фотокаталізу застосовують рутильну та анатазну модифікації TiO₂. Утворення фотоактивної поверхні діоксиду титану включає процес виникнення дірок у валентній зоні (h⁺_{зв}) та електронів у зоні провідності (e⁻_{зп}) в результаті поглинання енергії фотона. Ця енергія повинна бути більшою або рівною ширині забороненої зони (hν ≥ E_з) напівпровідника. Для рутильної форми TiO₂ ширина забороненої зони становить 3,0 eV, а для анатазної – 3,2eV [69]. Дірки сприяють утворенню гідроксильних радикалів та окисненню органічних сполук, а електрони – утворенню супероксидних радикалів та протіканню реакцій розкладу та окиснення [70].

Саме гідроксильні та супероксидні радикали характеризують фотокаталітичну активність TiO₂. Утворення цих радикалів відбувається за наступними реакціями [71]:

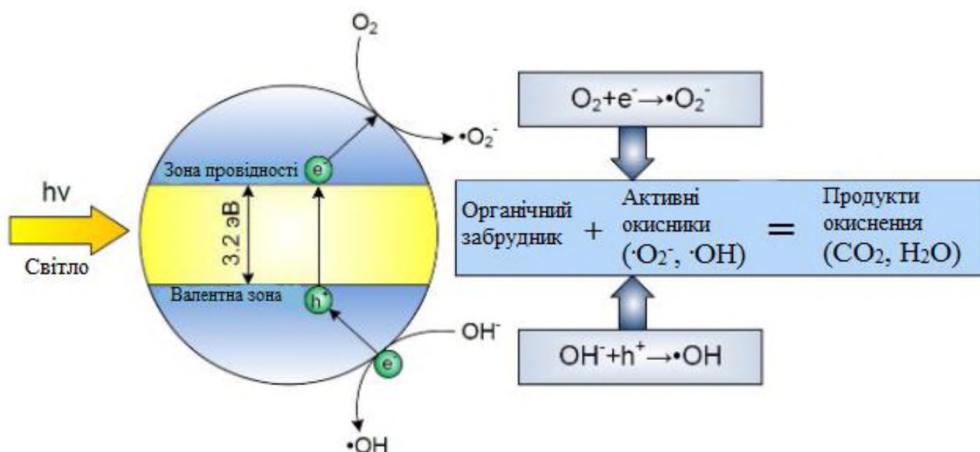
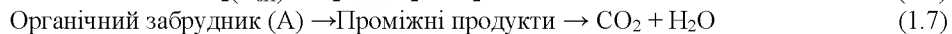
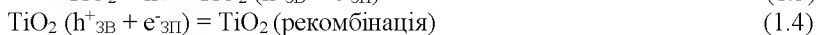


Рис.9. Схема утворення гідроксильних та супероксидних радикалів.

Незважаючи на більшу ширину забороненої зони анатазу – 3,2 eВ, порівняно з 3,0 eВ для рутилу експериментальні результати засвідчували, що анатаз є більш активним у фотокаталітичних процесах. Це обґрунтовували меншою швидкістю рекомбінації електрон-діркових пар в анатазі та більш високою щільністю на його поверхні локалізованих станів [69, 70].

Однак у даний час, внаслідок створення нових способів синтезу високодисперсного рутилу, спростовується вказаний висновок. Зокрема автори [63, 65, 66] виявили більш високу фотокаталітичну активність якраз рутилу або суміші його з анатазом. При виборі методу синтезу діоксиду титану слід враховувати залежність його фізико-хімічних властивостей, зокрема фотоактивності і адсорбційної спроможності TiO_2 від ступеня дисперсності, морфології оксидного матеріалу, досконалості кристалічної структури, наявності допуючих первнів в аніонній чи катіонній формі. Важливо вміти впливати на перебіг конденсаційних і кристалізаційних процесів та отримувати однофазні або багатфазні наноструктури [66-70].

Фотокаталітичне окиснення органічних речовин з використанням титан (IV) оксиду відбувається в кілька стадій:

- адсорбція забруднювачів на фотоактивованій поверхні TiO_2 ;
- фотокаталітична реакція окиснення та розкладу;
- десорбція продуктів фотокаталітичної реакції з поверхні TiO_2 [71].

З вище сказаного зрозуміло, що для ефективного проведення фотокаталітичних реакцій, титан (IV) оксид повинен мати високу

питому поверхню для забезпечення адсорбції органічних сполук та зменшення рекомбінації електронно-діркової пари.

На ефективність фотокаталітичного окиснення поллотантів на поверхні TiO_2 у водних розчинах вирішальний вплив має рН середовища, від якого залежать заряд поверхні TiO_2 , окиснювальний потенціал та інші фізичні та хімічні властивості системи.

Тому для ефективного проведення фотокаталітичної очистки за допомогою TiO_2 насамперед слід отримати високодисперсний титан (IV) оксид з розвинутою поверхнею та максимально вузькою шириною забороненої зони.

Проте, фотокаталіз з використанням TiO_2 має низку недоліків. Наприклад, ширина забороненої зони TiO_2 складає 3,0 – 3,2eВ, тобто він поглинає світло в УФ-діапазоні спектру, саме тому його ефективність під дією видимого світла досить низька. Також спостерігається невисокий вихід фотоперетворення внаслідок рекомбінації електронно-діркової пари, низькою питомою площею поверхні, а також малою адсорбційною здатністю TiO_2 [70 - 71].

4. Способи модифікування фотокаталітичних властивостей титан (IV) оксиду

Проведення фотокаталізу може бути покращене, якщо у структуру титан (IV) оксиду ввести йони металів або неметалічний легуючий агент. Легування діоксиду титану застосовується для того, щоби звузити заборонену зону TiO_2 , і змістити fotocутливу зону фотокаталізатора у видимий діапазон електромагнітного випромінювання [72,73]. На рис.10. показано вплив легування на ширину забороненої зони TiO_2 .

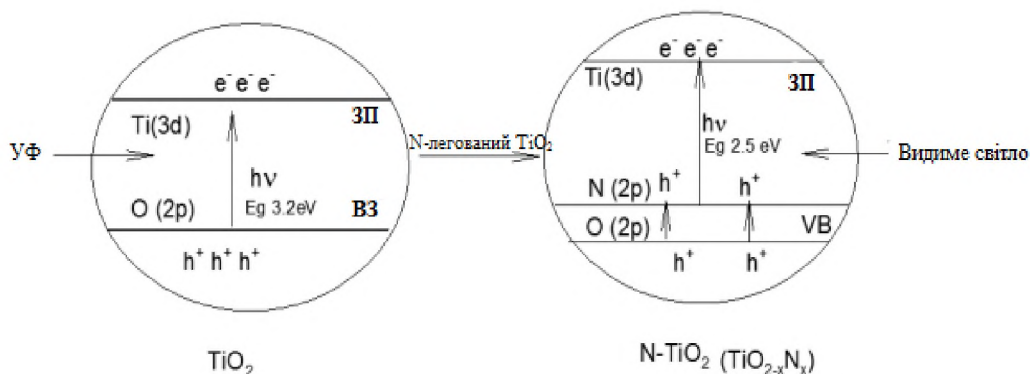


Рис.10. Вплив легування на ширину забороненої зони TiO_2 .

Спосіб легування покращує фізико – хімічні властивості TiO_2 , допомагає отримати частинки менших розмірів, що у свою чергу збільшує питому поверхню [74 – 76]. Також за

допомогою легування можна створити ділянки носіїв заряду на поверхні TiO_2 , що перешкоджає рекомбінації електронно – діркових пар та прискорює утворення гідроксильного радикала,

підвищуючи швидкість фотокаталітичного процесу. Крім того, легуючі речовини можуть бути активними центрами адсорбції полутантів та підвищувати швидкість фотодеградації [77].

Щоби досягнути високої фотоактивності наночастинок необхідно врахувати наступні параметри:

- початкову концентрацію реагенту;
- дозування TiO_2 ;
- концентрацію легуючої речовини.

4.1. Впровадження в структуру TiO_2

катионних донантів вибраних із перехідних Cu, Co, Ni, Mo, Fe, V або рідкоземельних La, Ge, Pr, Nb, Sm, Yb первні змінює фізико-хімічні властивості оксидного матеріалу і зокрема підвищує його фотокаталітичну активність. Наприклад, Ферум діє як пастка для електроннодіркових пар, тому знижує їх рекомбінацію (рис.11) [78]. З іншого боку радіус йона Fe^{3+} (0,79 Å) є близьким до радіусу йона Ti^{4+} (0,75 Å). Така подібність спрощує введення йонів Fe^{3+} у кристалічну ґратку TiO_2 [79 – 81]. Було встановлено [82], що допування титан (IV) оксиду Fe^{3+} катіонами запобігає агломерації частинок, сприяє утворенню більш високодисперсного продукту, забезпечує високу фотокаталітичну активність.

При легуванні TiO_2 йонами Zn^{2+} істотно збільшується не лише фотокаталітична активність, а й гідрофільність TiO_2 , що пояснюється утворенням кисневих вакансій [83].

Автори [84] синтезували Cu^{2+} -модифіковані плівки стержневидного TiO_2 гідротермальним способом. Було встановлено, що ефективність деструкції метиленового синього у видимому світлі збільшувалася на 40%.

В роботі [85] досліджений вплив наночастинок срібла на фотокаталітичні властивості TiO_2 . Гетероструктури на основі наночастинок Ag та TiO_2 отримували методом співсаджень. При фотодеградації метилового оранжевого ці структури демонструють вищу фотоактивність, ніж звичайний TiO_2 [86].

Високі результати при деградації метилового оранжевого були досягнені з використанням $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -наночастинок. Завдяки введенню Sb_2O_3 відбувається розподіл фотоактивних центрів на поверхні каталізатора, що і веде до збільшення швидкості реакції розкладу метилового оранжевого.

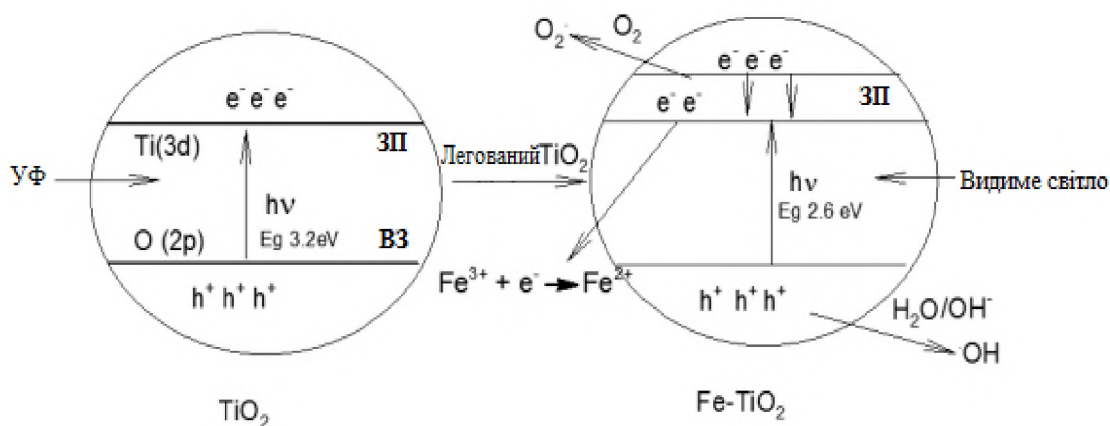


Рис. 11. Вплив Fe-легування на ширину забороненої зони [78].

Фотокаталітична активність Sn-легованого TiO_2 також істотно збільшується. Автори [87] використали такий каталізатор для деградації пеніциліну під дією УФ-світла. Відповідна кількість Sn-легуючого агента значно збільшує утворення гідроксильних радикалів, що зумовлює підвищення фотокаталітичної активності.

У дослідженні [88] вивчена активність нанокристалічних гетероструктур $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, легуваних Се або Со. Легований Со фотокаталізатор демонстрував високу фотокаталітичну активність для деградації органічного барвника в розчині. Додавання Се в якості допуючого агента сповільнює

кристалізацію і таким чином, запобігає небажаному росту кристалів TiO_2 . Таке легування запобігає фазовому перетворенню анатазу в рутильну форму. Всі ці ефекти були вивчені в ході фотодеградації барвника родаміну В [89].

Фотоактивність каталізатора WO_3/TiO_2 використовували для деградації органіфосфорного пестициду з використанням малаціону як модельної сполуки. Легування WO_3 посилює активність каталізатора та підвищує стабільність наночастинок TiO_2 [90].

Для фотокаталітичної деградації мурашиної кислоти автори [91] використовували La-леговані наностержні та

нанотрубки TiO_2 термооброблені при 973 К. Було помічено вплив La на ріст кристалів TiO_2 , а саме на зниження росту наночастинок TiO_2 . Також La збільшує термін експлуатації каталізатора [91].

В роботі [92] для деструкції метиленового синього в якості каталізатора використовували Sm^{3+} -легований TiO_2 . Значно підвищена фотокаталітична активність пояснюється більш розвиненою питомою поверхнею каталізатора та більшою швидкістю утворення ОН-радикала.

Фотоактивність Ni-допованих гетероструктур вивчалася шляхом його використання в процесі деструкції 4-хлорофенолу. Авторами [93] встановлена висока ефективність Ni-легованих гетероструктур.

4.2. Легування титан (IV) оксиду

Нітрогеном дозволяє зсунути діапазон його фотокаталітичної активності у зону видимого світла. Проте замінити Оксиген на Нітроген є досить важко, оскільки йонний радіус N (1,71 Å) є набагато більший, ніж йонний радіус O (1,4 Å) [94, 95]. Атом Нітрогену сприяє утворенню кисневих вакансій, які сприяють поглинанню у видимій ділянці спектра (від 400 до 600 нм) та забезпечують активацію N-легованого TiO_2 .

Отримати N-допований титан (IV) оксид можна, використовуючи прекурсор TiCl_4 або TiOSO_4 [96]. Фотокаталітичну активність цих зразків перевіряли за допомогою фотодеградації 4-нітрофенолу при дії УФ і видимого світла. Зміщення поглинання у видимому ділянці електромагнітного випромінювання спостерігалися в зразках, які були отримані із TiCl_4 .

Авторами [97] досліджена фотокаталітична активність наноструктур S,N-легованого TiO_2 у вигляді тонких плівок. Було встановлено, що розчин метилового оранжевого знебарвлювався повністю через 75 хв. у присутності S,N-легованого титан (IV) оксиду.

Легування Сульфуром сприяє утворенню частинок малих розмірів, що збільшує площу поверхні та прискорює процеси фотодеградації. Ступінь фотодеградації барвника метиленового синього з використанням S-допованого TiO_2 зростає з 30% до 98,6%. Каталізатор не втрачає своїх властивостей протягом п'яти циклів використання. Діоксид титану, легований Сульфуром проявляє також сильний антибактеріальний ефект під дією видимого світла. Новий фотокаталізатор, який здатний ефективно пригнічувати бактерії *Micrococcus lylae* і основні грам-позитивні бактерії, був синтезований авторами [98]. Утворення під час опромінення видимим світлом в структурі каталізатора гідроксильних радикалів є чинником значної бактерицидної

активності. У роботах [99, 100] отримані порошки S- TiO_2 , які відрізняються достатньо високими експлуатаційними характеристиками: високим значенням площі питомої поверхні, мінімальним розміром кристалітів. Переважаючою кристалічною фазою зразків є анатаз.

Досить поширеним є легування титан (IV) оксиду Карбоном [101 – 103]. Авторами [104 – 114] займалися розробкою технологічних умов одержання нанодисперсних легованих порошків TiO_2 для фотокаталізу. Ефективний мезопористий нанокристалічний фотокаталізатор – C/ TiO_2 , був синтезований із використанням титану тетраклориду та діетаноламіну. Результати X-променевої фотоелектронної спектроскопії показали, що атоми Оксигену у ґратці TiO_2 були замінені атомами карбону і сформували C-Ti-O-C-структури [104]. У результаті ділянка оптичного поглинання отриманих зразків порошків була заміщена у видимому ділянці спектра.

Авторами робіт [106 – 108] одержували і досліджували діоксид титану, легований бором. На відміну від Нітрогену, Карбону і Сульфуром, атом бору ізоморфно заміщує атом титану у ґратці TiO_2 . Вихідними матеріалами для одержання B- TiO_2 слугували ізопропоксид титану та борна кислота [107]. Процес отримання матеріалу здійснюється методом вакуумного розпилювання розчину у спеціальному реакторі. Атоми бору вбудовуються у ґратку діоксиду титану, утворюючи нові хімічні зв'язки, у результаті чого B- TiO_2 значно поглинає видиме світло, захоплюючи червону ділянку спектру, порівняно зі звичайним TiO_2 .

4.3. Нанокompозитні плівки на основі полівінілхлориду (ПВХ), вітаміну С (ВС) та TiO_2 демонструють високу фотокаталітичну активність, що можна пояснити формуванням п'ятичленного кільцевого комплексу передачі заряду $\text{Ti}^{IV} - \text{BC}$ з подальшим швидким розподілом фотогенерованого заряду [115]. Авторами [116] повідомляють про посилення фотокаталітичної активності нового 1,3-біс (N-3Н-3,3-диметил-2-метилен-індоленіну) скварайнового барвника, який сенсibilізований наноструктурами TiO_2 , саме у діапазоні видимого світла. Ці частинки демонстрували чудову фотокаталітичну стабільність після 5 послідовних циклів.

Ефектне знебарвлення барвника X-3В у водному розчині при опроміненні видимим світлом було досягнуто наночастинами TiO_2 , модифікованими попередньо окисненим поліакрилонітрилом. Встановлено, що попередньо окиснений поліакрилонітрил поглинає видиме світло чим посилює фотокаталітичну активність нанокompозитів TiO_2 [117].

Дослідники [118] зауважили, що наночастинки TiO_2 , модифіковані фталевою кислотою, сприяли пришвидшенню фотокаталітичного відновлення Cr(VI) .

Наноккомпозити на основі діоксиду титану можуть бути сформовані і на основі

неорганічних речовин. У табл. 2 наведено різні неорганічні наноккомпозити та органічні забрудники, які були деградовані за допомогою таких композитів.

Таблиця 2

Використання неорганічних наноккомпозитів на основі TiO_2 для вилучення органічних забрудників [119 – 126]

№ з/п	Наноккомпозити	Органічні забрудники
1	Cu-Zn-S/TiO_2	2,4-дихлорофеноксицтова кислота антрацен-9-карбоксихіксілова кислота
2	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Ag}$	метиловий оранжевий
3	$\text{Ag/TiO}_2\text{-Cu}$	4-нітрофенол
4	Волокна целюлози-нановолокна TiO_2 -наночастинки Ag	метиленовий синій
5	Ag-TiO_2	метиленовий синій толуен родамін В
6	$\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$	родамін В
7	CdS/TiO_2	метиловий оранжевий
8	$\text{TiO}_2\text{-LaFeO}_3$	метиленовий синій
9	$\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZrO}_2/\text{TiO}_2$	Метанол

Наноккомпозити $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Ag}$ виявляють помітно сильнішу фотокаталітичну активність, в порівнянні з TiO_2 при деградації розчину метилового оранжевого внаслідок УФ-опромінення [119]. Композитні плівки $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ найбільш ефективні за температури

400°C завдяки синергетичним ефектам та зниженню швидкості рекомбінації фотогенерованих носіїв заряду [127]. Наноккомпозити CdS/TiO_2 показали семикратне збільшення фотоактивності [121].

ВИСНОВКИ

1. У результаті аналізу літературних джерел інформації з'ясовано, що діоксид титану має три поліморфні модифікації: анатаз, рутил і брукіт.

2. Способи синтезу наноструктурованого діоксиду титану поділяють на дві великі групи: рідкофазні та газозфазні процеси. Найпоширенішою технологією отримання наноструктур TiO_2 є золь – гель та гідротермальний методи.

3. Діоксид титану проявляє фотокаталітичні властивості. Проте його недоліком як фотокаталізатора є низька активність у видимій ділянці електромагнітного спектру.

4. Легування діоксиду титану перехідними металами або неметалами дозволяє підвищити його фотокаталітичну активність

5. Створення нових фотокаталітичних систем на основі наноструктурованого діоксиду титану є актуальною проблемою сьогодення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

- Imran A., Mohd S., Zied A. A., Abdulrahman A.** Recent advances in syntheses, properties and applications of TiO_2 nanostructures. The royal society of chemistry. 2018. V. 8. P. 30125 – 30147.
- Донцова Т.А.** Характеристика та перспективи використання титан (IV) оксиду у водоочищенні (огляд). Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. 2015. №1(16). С. 66 – 72.
- Etacheri V., Di Valentin C., Schneider J., Bahnemann D., Pillai S. C.** Visible-light activation of TiO_2 photocatalysts: Advances in theory and experiments. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 2015. V. 25. P. 1 – 29.
- Li J.-G., Ishigaki T., Sun X.** Anatase, brookite and rutile nanocrystals via redox reactions conditions: phase-selective synthesis and physicochemical properties. Journal of Physical Chemistry. 2007. V. 111. P. 72 – 79.
- Diebold U.** The Surface Science of Titanium Dioxide. Surface Science Reports., 2003. V. 48. P. 53 – 229.

6. Білецький В.С., Попович І.М., Боднарєнко В.І., Дриженко А.Ю. та ін.; За Ред. Білецького В.С.. Східний видавничий дім. Мала гірнича енциклопедія. 2013. Т. 3. С. 644.
7. **Chen X.**, Mao S.S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical Reviews*. 2007. V. 107. P. 2891 – 2959.
8. **Thompson T. L.**, Yates J.T.. Journal Surface science studies of the photoactivation of TiO₂-new photochemical processes. *Chemical Reviews*. 2006. V. 106. P. 4428 – 4453.
9. **Zhang Q.**, Gao L., Guo J.. Effects of Calcination on the Photocatalytic Properties of Nanosized TiO₂ Powders Prepared by TiCl₄ Hydrolysis. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2000. V. 26. P. 207 – 215.
10. **Bessekhouad Y.**, Robert D., Weber J.V.. Journal Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. Synthesis of photocatalytic TiO₂ nanoparticles: optimization of the preparation conditions. 2003. V. 157. P. 47 – 53.
11. **Oskam G.**, Nellore A., Penn R. L., Searson C.. The Journal of Physical Chemistry. The Growth Kinetics of TiO₂ Nanoparticles from Titanium (IV) Alkoxide at High Water/Titanium Ratio. 2003. V. 107. P. 1734 – 1738.
12. **Vorkapic D.**, Matsoukas T. Journal of the American Ceramic. Effect of Temperature and Alcohols in the Preparation of Titania Nanoparticles from Alkoxides. 2005. V. 81. P. 2815 – 2820.
13. **Kim C.-S.**, Moon B. K., Park J.-H., Tae Chung S., Son S.-M.. Journal of Crystal Growth. Synthesis of nanocrystalline TiO₂ in toluene by a solvothermal route. 2003. V. 254. P. 405 – 410.
14. **Burda C.**, Chen X., Narayanan R., El-Sayad M. A.. Chemical Reviews. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. 2005. V. 105. P. 1025 – 1102.
15. **Ghamsari M. S.**, Hajiesmaeilbaigi F., Mirdamadi S.. Semiconductor Physics Quantum Electronics and Optoelectronics. Template-based growth of TiO₂ nanorods by sol-gel process. 2007. V. 10. P. 36 – 39.
16. **Lin Y.**, Wu G. S., Yuan X. Y., Xie T., Zhang L. D. Journal of Physics: Condensed Matter. Fabrication and optical properties of TiO₂ nanowire arrays made by sol-gel electrophoresis deposition into anodic alumina membranes. 2003. V. 15. P. 2917 – 2922.
17. **Liu B.**, Aydil E. S. Journal of the American Chemical Society. Growth of Oriented Single-Crystalline Rutile TiO₂ Nanorods on Transparent Conducting Substrates for Dye-Sensitized Solar Cells. 2009. V. 131. P. 3985 – 3990.
18. **Sayilkan F.** Turkish Journal of Chemistry. Hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic activity of nanosized TiO₂ based catalysts for rhodamine B degradation. 2007. V. 31. P. 211 – 221.
19. **Мізілевська М. Г.**, Коцюбинський В. О., Тадеуш О. Х., Сачко В. М., Оренчук О. Ю. Фізика і хімія твердого тіла. Гідротермальний синтез нанодисперсного діоксиду титану (огляд). 2016. Т. 17. №1. С. 98 – 107.
20. **Rehan M.**, Lai X., Kale G. M. Hydrothermal synthesis of titanium dioxide nanoparticles studied employing in situ energy dispersive X-ray diffraction. *Crist End Comm*. 2011. V. 13. P. 3725.
21. **Vijaylakshmi R.**, Rajendran V. Synthesis and characterization of Nano-TiO₂ Via different methods. *Scholars Research Library Archives on Applied Science Research*. 2012. V. 4. P. 1183 – 1190.
22. **Zhang Y.X.**, Li G.H., Zhang Y., Zhang J., Zhang L.D. Hydrothermal synthesis and photoluminescence of TiO₂ nanowires. *Chemical Physics Letters*. 2002. V. 365. P. 300 – 304.
23. **Liu Z.**, Andreev Y.G., Robert Armstrong A., Brutti S., Bruce P.G. Nanostructured TiO₂(B): the effect of size and shape on anode properties for Li-ion batteries. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2013. V. 23. P. 235 – 244.
24. **Fen L.B.**, Han T.K., Nee N.M., Ang B.C., Johan M.R. Physico-chemical properties of titania nanotubes synthesized via hydrothermal and annealing treatment. *Applied Surface Science*. 2011. V. 258. P. 431 – 435.
25. **Xu X.**, Fang X., Zeng H. One-dimensional nanostructures in porous anodic alumina membranes. *Science of Advanced Materials*. 2010. V. 2. P. 273 – 294.
26. **Liu S.M.**, Gan M.L., Liu H.L. Synthesis of single-crystalline TiO₂ nanotubes. *Chemistry of Materials*. 2002. V. 14. P. 1391 – 1397.
27. **Міронюк І.Ф.**, Челядин В.І. Методи одержання діоксиду титану (огляд). Фізика і Хімія Твердого Тіла. 2010. Т. 11. №4. С. 815 – 831.
28. **Sun L.**, Zhang S., Sun X.W. Effect of electric field strength of the length of anodized titania nanotube arrays. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2009. V. 637. P. 6 – 12.
29. **Jaroenworarluck A.**, Regonini D., Bowen C.R. Nucleation and early growth of anodized TiO₂ film. *Journal of Materials Research*. 2008. V. 23. P. 2116 – 2124.
30. **Zhao J.**, Wang X., Chen R. Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation. *Solid State Communications*. 2005. V. 134. P. 705 – 710.
31. **Neupane M.P.**, Park S.J., Lee S.J., Kim K.A., Lee M.H., Bae T.S. Study of anodic oxide films of titanium fabricated by voltammetric technique in phosphate buffer media. *International Journal of Electrochemical Science*. 2009. V. 4. P. 197 – 207.
32. **Poznyak S.K.**, Talapin D.V., Kulak A.I. Electrochemical oxidation of titanium by pulsed discharge in electrolyte. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2005. V. 579. P. 299 – 310.

- 33. Peng X.,** Chen A. Aligned TiO₂ nanorod arrays synthesized by oxidizing titanium with acetone. *Journal of Materials Chemical*. 2004. V. 14. P. 2542 – 2548.
- 34. Cargnello M.,** Gordon T.R., Murray C.B. Solution-Phase Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles and Nanocrystals. *Chemical Reviews*. 2014. V. 114. P. 9319 – 9345.
- 35. Gong D.,** Grimes C.A., Varghese O.K., Hu W., Singh R.S., Chen Z., Dickey E.C. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *Journal of Materials Research*. 2001. V. 16. P. 3331 – 3334.
- 36. Mor G.K.,** Varghese O.K., Paulose M., Grimes C.A. A self-cleaning room temperature Titania-nanotube hydrogen gas sensor. *Sensor Letters*. 2003. V. 1. P. 42 – 46.
- 37. Cai Q.,** Paulose M., Varghese O.K., Grimes C.A. The Effect of Electrolyte Composition on the Fabrication of Self – Organized Titanium Oxide Nanotube Arrays by Anodic Oxidation. *Journal of Materials Research*. 2005. V. 20. P. 230 – 236.
- 38. Mor G.K.,** Shankar K., Varghese O.K., Grimes C.A. Photoelectrochemical properties of titania nanotubes. *Journal of Materials Research*. 2004. V. 19. P. 2989 – 2996.
- 39. Shimizu Y.,** Kuwano N., Hyodo T., Egashira M. High H₂ sensing performance of anodically oxidized TiO₂ film contacted with Pd. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2002. V. 83. P. 195 – 201.
- 40. Das S.,** Jayaraman V. SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors. *Progress in Materials Science*. 2014. V. 66. P. 112 – 255.
- 41. Zhang L.,** Yu W., Han C., Guo J., Zhang Q., Xie H. Large Scaled Synthesis of Heterostructured Electrospun TiO₂/SnO₂ Nanofibers with an Enhanced Photocatalytic Activity. *Journal of The Electrochemical Society*. 2017. V. 164. P. 651 – 656.
- 42. Gong J.,** Qiao H., Sigdel S., Elbohy H., Adhikari N., Zhou Z., Sumathy K., Wei Q., Qiao Q. Characteristics of SnO₂ nanofiber/TiO₂ nanoparticle composite for dye-sensitized solar cells. *AIP Advances*. 2015. V. 5.
- 43. Yin Y.,** Jin Z., Hou F., Wang X. Synthesis and Morphology of TiO₂ Nanotube Arrays by Anodic Oxidation Using Modified Glycerol-Based Electrolytes. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007. V. 90. P. 2384 – 2389.
- 44. Seifried S.,** Wnterer M., Hanh H. Nanocrystalline Titania Films and Particles. *Chemical Vapor Deposition*. 2000. V. 6. P. 239 – 244.
- 45. Preethi L.K.,** Mathews T., Nand M., Jha S.N., Gopinath C.S., Dash S. Band alignment and charge transfer pathway in three phase anatase-rutile-brookite TiO₂ nanotubes: An efficient photocatalyst for water splitting. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. V. 218. P. 9 – 19.
- 46. Ding Z.,** Hu X., Lu G.Q., Yue P.-L., Greenfield P.F. Novel Silica Gel Supported TiO₂ Photocatalyst Synthesized by CVD Method. *Langmuir*. 2000. V. 16. P. 6216 – 6222.
- 47. Jang H.D.,** Kim S.-K. Controlled synthesis of titanium dioxide nanoparticles in a modified diffusion flame reactor. *Materials Research Bulletin*. 2001. V. 36. P. 627 – 637.
- 48. Li Y.-L.,** Ishigaki T. Synthesis and structural characterization of titanium oxides and composites by thermal plasma oxidation of titanium carbide. *Thin Solid Films*. 2002. V. 407. P. 79 – 85.
- 49. Oh S.-M.,** Ishigaki T. Preparation of pure rutile and anatase TiO₂ nanopowders using RF thermal plasma. *Thin Solid Films*. 2004. V. 457. P. 186 – 191.
- 50. Wang X.H.,** Li J.-G., Kamiyama H., Katada M., Ohashi N., Moriyoshi Y., Ishigaki T. Pyrogenic Iron(III)-Doped TiO₂ Nanopowders Synthesized in RF Thermal Plasma: Phase Formation, Defect Structure, Band Gap and Magnetic Properties. *Journal of the American Chemical Society*. 2005. V. 127. P. 10982 – 10990.
- 51. Grujic-Brojcin M.,** Scepanovic M.J., Dohcevic-Mitrovic Z.D., Hinic I., Matonic B., Stanisic G., Popovic Z.V. Infrared study of laser synthesized anatase TiO₂ nanopowders. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2005. V. 38. P. 1415 – 1420.
- 52. Scepanovic M.,** Dohcevic-Mitrovic Z., Hinic I., Grujic-Brojcin M., Stanisic G., Popovic Z.V. Photoluminescence of Laser-Synthesized Anatase Titanium Dioxide Nanopowders. *Materials Science Forum*. 2005. V. 494. P. 265 – 270.
- 53. Wu J.-M.,** Shih H.C., Wu W.-T. Electron field emission from single crystalline TiO₂ nanowires prepared by thermal evaporation. *Chemical Physics Letters*. 2005. V. 413. P. 490 – 494.
- 54. Wu J.-M.,** Shih H.C., Wu W.-T., Tseng Y.-K., Chen I.-C. Thermal evaporation growth and the luminescence property of TiO₂ nanowires. *Journal of Crystal Growth*. 2005. V. 281. P. 384 – 390.
- 55. Xiang B.,** Zhang Y., Wang Z., Luo X.H., Zhu Y.W., Zhang H.Z., Yu D.P. Field-emission properties of TiO₂ nanowire arrays. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2005. V. 38. P. 1152 – 1155.
- 56. Zhang H.,** Luo X., Xiang B., Yu D. Synthesis of TiO₂/SiO₂ Core/Shell Nanocable Arrays. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004. V. 108. P. 14866 – 14869.
- 57. Zhu S.,** Wang D. Photocatalysis: Basic Principles, Diverse Forms of Implementations and Emerging Scientific Opportunities. *Renewable Energy Conversion and Storage*. 2017. V. 7, №27. P. 1 – 24.
- 58. Fujishima A.,** Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*. 1972. V. 238. P. 37 – 38.

- 59. Frank E. Osterloh.** Photocatalysis versus Photosynthesis: A Sensitivity Analysis of Devices for Solar Energy Conversion and Chemical Transformations. *ACSEnergyletters*. 2017. V. 2. P. 445 – 453.
- 60. Артемьев Ю.М.,** Рябчук В.К. Введение в гетерогенный фотокатализ. 1999., СПб.: Изд. С.-Петерб.ун-та. – 304 с.
- 61. Соболева Н.М.,** Носович А.А., Гончарук В.В. Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды. *Химия и технология воды*. 2007. Т. 29. № 2. С. 125 – 159.
- 62. Prasad G.,** Chandra Babu K.S., Srivastava O. Photocatalysis of TiO₂. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007. V. 148. P. 172 – 177.
- 63. Федотова М.П.,** Воронова Г.А., Емельянова Е.Ю. Нанодисперсные фотокатализаторы на основе диоксида титана. *Журнал физической химии*. 2009. Т. 83. № 8. С. 27 – 34.
- 64. Барияк А.Я.,** Бесага Х.С., Бобицкий Я.В., Вахула Я. І. Нанопотокатализатори на основі титану (IV) оксиду: синтез та властивості (Огляд). *Фізика і хімія твердо готіла*. 2009. Т. 10. № 3. С. 515 – 523.
- 65. Solmaz S.K. A.,** Birgul A., Ustun G.E., Yonor T. Colour and COD removal from textile effluent by coagulation and advanced oxidation processes. *Coloration Tehnology*. 2006. V. 122. P. 102 – 109.
- 66. Alam M.Z.,** Ahmad S., Malik A., Anmad M. Mutagenicity and genotoxicity of tannery effluents used for irrigation at Kanpur. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2010. V. 73. P. 1620 – 1628.
- 67. Kusic H.,** Bozic A.L., Koprivanac N. Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters: Part I: Processes optimization. *Dyes and Pigments*. 2007. V. 74. P. 380 – 387.
- 68. Nasuha N.,** Hameed B.H., Din. A.T.M. Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for removal of methylene blye. *Journal of Hazardous Materials*. 2010. V. 175. P. 126 – 132.
- 69. Wyckoff R.W.** Crystal Structures. New York, John Wiley and Sons. 1963. P. 76 – 84.
- 70. Thompson T.L.,** Yates J.T. Surface science studies of the photoactivation of TiO₂-New photochemical processes. *Chemical Reviews*. 2006. V. 106. P. 4428 – 4453.
- 71. Park J.-Y.,** Lee C., Jung K.W., Jung D. Structure Related Photocatalytic Properties of TiO₂. *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2009. V. 30. P. 402 – 404.
- 72. Ghosh Chaudhuri R.,** Paria S. Visible light induces photocatalytic activity of sulfur doped hollow TiO₂ nanoparticles, synthesized via a novel route. *Dalton Transactions*. 2014. V. 43. P. 5526 – 5534.
- 73. Zhang W.,** Zou L., Wang L. Photocatalytic TiO₂/adsorbent nanocomposites prepared via wet chemical impregnation for wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis A: General*. 2009. V. 371. P. 1 – 9.
- 74. Venkatachalam N.,** Palanichamy M., Murugesan V. Sol – gel preparation and characterization of alkaline earth metal doped nano TiO₂: Efficient photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2007. V. 273. P. 177 – 185.
- 75. Setiawati E.,** Kawano K. Stabilization of anatase phase in the rare earth Eu and Sm ion doped nanoparticle TiO₂. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. V. 451. P. 293 – 296.
- 76. Fan X.,** Chen X., Zhu S., Li Z., Yu T., Ye J., Zhu Z. The structural, physical and photocatalytic properties of the mesoporous Cr-doped TiO₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2008. V. 284. P. 155 – 160.
- 77. Ma Y.F.,** Zhang J.L., Tian B.Z., Chen F., Wang L.Z. Synthesis and characterization of thermally stable Sm, N co-doped TiO₂ with highly visible light activity. *Journal of Hazardous Materials*. 2010. V. 182. P. 386 – 393.
- 78. Asilturk M.,** Sayikan F., Arpac E. Effect of Fe³⁺ ion doping to TiO₂ on the photocatalytic degradation of Malachite Green dye under UV and vis-irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2009. V. 203. P. 64 – 71.
- 79. Миронюк І.Ф.,** Остафійчук Б.К., Григорчук І.І., Федорів В.Д., Коцюбинський В.О., Челядин В.Л., Підлужна А.Ю. Будова та електрохімічні властивості наночастинок титан діоксиду легованого ферумом. *Фізика і Хімія Твердого Тіла*. 2006. Т. 7. № 4. С. 687 – 694.
- 80. Li H.,** Zhu B., Feng S., Zhang S., Huang W. Synthesis, characterization of TiO₂ nanotubes-supported MS (TiO₂NTs@MS, M=Cd, Zn) and their photocatalytic activity. *Journal of Solid State Chemistry*. 2007. V. 180. P. 2136 – 2142.
- 81. Safari M.,** Talebi R., Rostami M.H., Nikazar M., Dadvar M. Synthesis of iron-doped TiO₂ for degradation of reactive Orange 16. 2014. V. 12. P. 19 – 25.
- 82. Zhou M.,** Yu J., Cheng B. Effects of Fe-doping on the photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ powders prepared by an ultrasonic method. *Journal of Hazardous Materials*. 2006. V. 137. P. 1838 – 1847.
- 83. Qu Y.,** Song S., Jing L., Luan Y., Fu H. Effects of the Co-addition of Zn²⁺ and sodium dodecylbenzenesulfonate on photocatalytic activity and wetting performance of anatase. *Thin Solid Films*. 2010. V. 518. P. 3177 – 3181.
- 84. Kerkez O.,** Boz I. Photo- (electro-) catalytic Activity of Cu²⁺ - Modified TiO₂ Nanorod Array Thin Films under Visible Light Irradiation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2014. V. 75. P. 611 – 618.
- 85. Umadevi M.,** Christy A.J. Optical, structural and morphological properties of silver nanoparticles and its influence on the photocatalytic activity of TiO₂. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2013. V. 111. P. 80 – 85.

- 86. Liu R.,** Hu P., Chen S. Photocatalytic activity of Ag₃PO₄ nanoparticle/TiO₂ nanobelt heterostructures. *Applied Surface Science*. 2012. V. 258. P. 9805 – 9809.
- 87. Li X.,** Wang L., Lu X. Preparation of silver-modified TiO₂ via microwave-assisted method and its photocatalytic activity for toluene degradation. *Journal of Hazardous Materials*. 2010. V. 177. P. 639 – 647.
- 88. Yao Y.,** Zhao N., Feng J.J., Yao M.M., Li F. Photocatalytic activities of Ce or Co doped nanocrystalline TiO₂-SiO₂ composite films. *Ceramics International*. 2013. V. 39. P. 4735 – 4738.
- 89. Xiao J.R.,** Peng T.Y., Li R., Peng Z.H., Yan C.H. Preparation, phase transformation and photocatalytic activities of cerium-doped mesoporous titania nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry*. 2006. V. 179. P. 1161 – 1170.
- 90. Delgado N.A.R.,** Pinilla M.A.G., Trevino L.M., Reyes L.H., Mar J.L.G., Ramirez A.H. Solar photocatalytic activity of TiO₂ modified with WO₃ on the degradation of an organophosphorus pesticide. *Journal of Hazardous Materials*. 2013. V. 263. P. 36 – 44.
- 91. Meksi M.,** Berhault G., Guillard C., Kochkar H. Design of TiO₂ nanorods and nanotubes doped with lanthanum and comparative kinetic study in the photodegradation of formic acid. *Catalysis Communications*. 2015. V. 61. P. 107 – 111.
- 92. Xiao Q.,** Si Z., Zhang J., Xiao C., Tan X. Photoinduced hydroxyl and photocatalytic activity of samarium-doped TiO₂ nanocrystalline. *Journal of Hazardous Materials*. 2008. V. 150. P. 62 – 67.
- 93. Cao Y.,** Yu Y., Zhang P., Zhang L., He T., Cao Y. An enhanced visible-light photocatalytic activity of TiO₂ by nitrogen and nickel-chlorine modification. *Separation and Purification Technology*. 2013. V. 104. P. 256 – 262.
- 94. Chainarong S.,** Sikong L., Pavasupree S., Niyomwas S. Synthesis and Characterization of Nitrogen-doped TiO₂ Nanomaterials for Photocatalytic Activities under Visible Light. *Energy Procedia*. 2011. V. 9. P. 418 – 427.
- 95. Guo Y.,** Zhang X.W., Weng W.H., Han G.R. Structure and properties of nitrogen-doped titanium dioxide thin films grown by atmospheric pressure chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*. 2007. V. 515. P. 7117 – 7121.
- 96. Jin R.,** Wu Z., Liu Y., Jiang B., Wang H. The role of crystal phase in determining photocatalytic activity of nitrogen doped TiO₂. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009. V. 329. P. 331 – 338.
- 97. Behpour M.,** Atouf V. Study of the photocatalytic activity of nanocrystalline S,N-codoped TiO₂ thin films and powders under visible and sun light irradiation. *Applied Surface Science*. 2012. V. 258. P. 6595 – 6601.
- 98. Guang Pu.,** Xue Yu., Guang Pu., Fen Xi. Preparation of N-doped nanosize TiO₂ and spectral analysis. *English Abstract. Journal Article*. 2008. V. 28. P. 370 – 373.
- 99. Liu G.,** Wang X., Chen Z., Chen H.M., Lu G.Q. Supercritical Preparation of a Highly Active S-doped TiO₂ Photocatalyst for Methylene Blue Mineralization. *Environmental Science and Technology*. 2007. V. 41. P. 4410 – 4414.
- 100. Nishijima K.,** Kamai T., Murakami N., Tsubota T., Ohno T. Photocatalytic Hydrogen or Oxygen Evolution from Water over S- or N-doped TiO₂ under Visible light. *International Journal of Photoenergy*. 2008. V. 3. P. 517 – 524.
- 101. Mahmoodi N.M.,** Arami M., Zhang J. Preparation and photocatalytic activity of immobilized composite photocatalyst (titania nanoparticle/activated carbon). *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. V. 509. P. 4754 – 4764.
- 102. Dong F.,** Wang H., Sen G., Wu Z., Lee S.C. Enhanced visible light photocatalytic activity of novel Pt/C-doped TiO₂/PtCl₄ three-component nanojunction system for degradation of toluene in air. *Journal of Hazardous Materials*. 2011. V. 187. P. 509 – 516.
- 103. Liu J.,** Liu L., Bai H., Wang Y., Sun D.D. Gram-scale production of graphene oxide-TiO₂ nanorod composites: Towards high-activity photocatalytic materials. 2011. V. 106. P. 76 – 82.
- 104. Tian G.,** Fu H., Jing L., Tian C. Synthesis and photocatalytic activity of stable nanocrystalline TiO₂ with high crystallinity and large surface area. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. V. 161. P. 1122 – 1130.
- 105. Huang Y.,** Ho W., Lee S., Zhang L., Li G., Langmuir Y. Effect of carbon doping on the mesoporous structure of nanocrystalline titanium dioxide and its solar-light-driven photocatalytic degradation. *The ACS journal of surfaces and colloids*. 2008. V. 24. P. 3510 – 3516.
- 106. Moon S.C.,** Mametsuka H., Tabata S., Suzuli E. Photocatalytic production of hydrogen from water using TiO₂ and B/TiO₂. *Catalysis Today*. 2000. V. 58. P. 125 – 132.
- 107. Zhao W.,** Ma W.H., Chen C.C., Zhao J.C., Shuai Z.G. Efficient degradation of toxic organic pollutant with Ni₂O₃/TiO₂ under visible irradiation. *Journal of American Chemical Society*. 2004. V. 12. P. 4782 – 4783.
- 108. Zhang X.-W.,** Lei L.-C. Development of supported boron-doping TiO₂ catalysts by chemical vapor deposition. *Journal of Zhejiang University*. 2008. V. 1. P. 109 – 112.
- 109. Donga F.,** Zhaoa W., Wu Z., Guoa S. Band structure and visible light photocatalytic activity of multi-type nitrogen doped TiO₂ nanoparticles prepared by thermal decomposition. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. V. 162. P. 763 – 770.

- 110. Sathish M.,** Viswanath R.P., Gopinath C.S. Preparation of N-doped TiO₂: characterization and photocatalytic performance under UV and visible light. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009. V. 11. P. 4084 – 4093.
- 111. Yu J.C.,** Ho W., Yu J., Yip J., Wong P.K., Zhao J. Efficient visible-light-induced photocatalytic disinfection on sulfur-doped nanocrystalline titania. *Environmental Science and Technology*. 2005. V. 39. P. 1175 – 1179.
- 112. Wei F.,** Ni L., Cui P. Preparation and characterization of sulfur-doped TiO₂/Ti photoelectrodes and their photoelectrocatalytic performance. *Journal of Hazardous Materials*. 2008. V. 156. P. 135 – 140.
- 113. Ohno T.,** Akiyoshi M., Umebayashi T., Asai K., Mitsui T., Matsumura M. Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light. *Applied Catalysis A: General*. 2004. V. 265. P. 115 – 121.
- 114. Yu J.,** Liu S., Xiu Z., Yu W., Feng G. Synthesis of sulfur-doped TiO₂ by solvothermal method and visible-light photocatalytic activity. *Journal of Alloys Compounds*. 2008. V. 471. P. 23 – 25.
- 115. Yang C.,** Gong C., Peng T., Deng K., Zan L. High photocatalytic degradation activity of the polyvinyl chloride (PVC)-vitamin C (VC)-TiO₂ nanocomposite film. 2010. V. 178. P. 152 – 156.
- 116. Li Z.,** Fang Y., Xu S. Squaraine dye sensitized TiO₂ nanocomposites with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Materials Letters*. 2013. V. 93. P. 345 – 34.
- 117. Luo Q.,** Li X., Li X., Wang D., An J., Li X. Visible light photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles modified by pre-oxidized polyacrylonitrile. *Catalysis Communication*. 2012. V. 26. P. 239 – 243.
- 118. Liu H.,** Zhou Y., Huang H., Feng Y. Phthalic acid modified TiO₂ and enhanced photocatalytic reduction activity for Cr(VI) in aqueous solution. *Desalination*. 2011. V. 278. P. 434 – 437.
- 119. Tran T.T.,** Sheng P., Huang C., Li J., Chen L., Yuan L., Grimes C.A., Cai Q. Synthesis and photocatalytic application of ternary Cu-Zn-S nanoparticle-sensitized TiO₂ nanotube arrays. 2012. V. 210. P. 425 – 431.
- 120. Cui B.,** Peng H., Xia H., Guo X., Guo H. Magnetically recoverable core-shell nanocomposites γ -Fe₂O₃-SiO₂-TiO₂-Ag with enhanced photocatalytic activity and antibacterial activity. *Separation and Purification Technology*. 2013. V. 103. P. 251 – 257.
- 121. Gordillo H.,** Gonzales V.R. Silver nanoparticles loaded on Cu-doped TiO₂ for the effective reduction of nitro-aromatic contaminants. *Chemical Engineering Journal*. 2015. V. 261. P. 53 – 59.
- 122. Wang J.,** Liu W., Li H., Wang H., Wang Z., Zhou W., Liu H. Preparation of cellulose fiber-TiO₂ nanobelt-silver nanoparticle hierarchically structured hybrid paper and its photocatalytic and antibacterial properties. *Chemical Engineering Journal*. 2013. V. 228. P. 272 – 280.
- 123. Ko S.,** Banerjee C.K., Sankar J. Photochemical synthesis and photocatalytic activity in simulated solar light of nanosized Ag doped TiO₂ nanoparticle composite. *Composites Part B:Engineering*. 2011. V. 42. P. 579 – 583.
- 124. Zhou M.,** Yu J., Liu S., Zhai P., Jiang L. Effect of calcination temperatures on photocatalytic activity of SnO₂/TiO₂ composite films prepared by an EPD method. *Journal of Hazardous Materials*. 2008. V. 154. P. 1141 – 1148.
- 125. Zhang X.,** Lin S., Liao J., Pan N., Li D., Cao X., Li J. Uniform deposition of water-soluble CdS quantum dots on TiO₂ nanotube arrays by cyclic voltammetric electrodeposition: Effectively prevent aggregation and enhance visible-light photocatalytic activity. *Electrochimica Acta*. 2013. V. 108. P. 296 – 303.
- 126. Gao K.,** Li S. Multi-modal TiO₂-LaFeO₃ composite films with high photocatalytic activity and hydrophilicity. *Applied Surface Science*. 2012. V. 258. P. 6460 – 6464.
- 127. Deng L.,** Wang S., Liu D. Synthesis, characterization of Fe-doped TiO₂ nanotubes with high photocatalytic activity. *Catalysis Letters*. 2009. V. 129. P. 513 – 518.

Рібун В. С. – завідувач лабораторій кафедри хімії,

Пенгрин М. М. – студентка 3-го курсу кафедри хімії

Савка Х. О. – аспірантка кафедри хімії

Тарасюк І. В. – студентка 1-го курсу напряму хімічні технології