

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР  
«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»  
(ФИЦ КНЦ РАН)

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И  
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМ. И.В. ТАНАНАЕВА  
(ИХТРЭМС КНЦ РАН)

*На правах рукописи*



**Сафарян Сергей Александрович**

**РАЗРАБОТКА ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА  
ТИТАНА, ЭФФЕКТИВНЫХ В ПРОЦЕССЕ ДЕСТРУКЦИИ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И МИКРОФЛОРЫ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ  
ВИДИМЫМ СВЕТОМ**

Специальность – 2.6.7

«Технология неорганических веществ»

*Диссертация*

*на соискание ученой степени*

*кандидата технических наук*

Научный руководитель:  
кандидат технических наук,  
Беликов М.Л.

Апатиты  
2026

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....</b>	<b>4</b>
<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>5</b>
<b>1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....</b>	<b>13</b>
1.1 Основы фотокатализа .....	13
1.2 Области применения фотокатализа .....	16
1.3 Влияние различных факторов на деградацию различных загрязняющих веществ и микробиоты .....	19
1.3.1 pH среды .....	19
1.3.2 Концентрация загрязняющего агента .....	19
1.3.3 Концентрация фотокатализатора .....	20
1.3.4 Морфология и площадь поверхности .....	20
1.3.5 Температура термообработки.....	21
1.3.6 Природа микроорганизмов .....	21
1.4 Диоксид титана как фотокатализатор .....	22
1.5 Структура и свойства диоксида титана .....	22
1.6 Титансодержащее сырьё и способы его переработки .....	24
1.7 Методы синтеза диоксида титана.....	28
1.7.1 Щелочной гидролиз .....	28
1.7.2 Гидротермальный синтез .....	29
1.7.3 Золь-гель метод .....	29
1.7.4 Химическое осаждение из газовой фазы.....	30
1.7.5 Микроволновой синтез.....	30
1.8 Модифицирование диоксида титана.....	30
1.8.1 Анионное модифицирование.....	31
1.8.2 Катионное модифицирование.....	32
1.9 Выбор модификаторов .....	35
Выводы главы 1 .....	35
<b>2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ .....</b>	<b>37</b>
<b>3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ.....</b>	<b>44</b>

3.1 W-модифицированный диоксид титана .....	45
3.2 Mo-модифицированный диоксид титана.....	54
3.3 Mn-модифицированный диоксид титана.....	65
3.4 V-модифицированный диоксид титана .....	70
3.5 Оптические свойства и расчёт ширины запрещённой зоны синтезированных материалов .....	79
Выводы главы 3 .....	84
<b>4 ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СИНТЕЗИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ.....</b>	<b>86</b>
4.1 Адсорбция и ФКА W-модифицированного диоксида титана.....	86
4.2 Адсорбция и ФКА Mo-модифицированного диоксида титана .....	90
4.3 ФКА Mn-модифицированного диоксида титана .....	94
4.4 Адсорбция и ФКА V-модифицированного диоксида титана.....	97
Выводы главы 4.....	101
<b>5 ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ИНАКТИВАЦИЯ БАКТЕРИЙ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛУЧЕННЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ВИДИМЫМ СВЕТОМ .....</b>	<b>103</b>
Выводы главы 5 .....	120
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>121</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>123</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Акт испытаний ФКА фотокатализаторов в процессе доочистки хозяйственно-бытовых сточных вод от микробиологического загрязнения и органических веществ .....</b>	<b>146</b>

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

ФК – фотокатализатор

ФКА – фотокаталитическая активность

УФ – ультрафиолетовый

ИК – инфракрасный

МС – метиленовый синий

Метод БЭТ – метод Брунауэра-Эммета-Теллера

РФА – рентгенофазовый анализ

ТГА – термогравиметрический анализ

РЗЭ – редкоземельные элементы

$\lambda$  – длина волны

$E_g$  – энергия запрещённой зоны

E – фотокаталитическая активность

A – адсорбция

e – степень освещённости

## ВВЕДЕНИЕ

*Актуальность работы.* В настоящее время активно развиваются энергосберегающие технологии и направления, позволяющие не только аккумулировать энергию, но и эффективно использовать доступные источники энергии с минимальными экономическими затратами. Одним из таких направлений является фотокатализ. Исследования в области разработки фотокатализаторов (ФК) являются предметом большого числа научных работ, что связано с актуальностью решения задач очистки воздуха и воды от потенциально опасных органических примесей, создания самоочищающихся поверхностей, а также разработки безопасных методов утилизации токсичных органических соединений и микрофлоры.

Получение ФК с заданными свойствами и эксплуатационными характеристиками, в соответствии с Указом Президента Российской Федерации от 28 февраля 2024 г. № 145 «О Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации», является одним из приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации, имеющим целью высокоэффективное противодействие техногенным угрозам в условиях минимального энергопотребления.

Наиболее распространённым фотокаталитическим материалом является диоксид титана, так как он химически устойчив, доступен, нетоксичен, дешёв. Однако его применение имеет существенное ограничение, определяемое значением ширины запрещенной зоны ( $E_g$ )  $TiO_2$ , которая составляет 3,2 эВ у анатаза и 3,0 эВ у рутила [1]. При таком значении  $E_g$  диоксид титана фотоактивен лишь при облучении ультрафиолетовым (УФ) светом, что приводит к дополнительным энергетическим тратам, так как доля УФ-света в солнечном спектре у поверхности земли не превышает 3-7 %, остальная часть солнечного спектра у поверхности земли большей частью распределена между видимым (~45-50 %) и инфракрасным (ИК) (~40-45 %)

диапазоном [1]. Расширение фотовосприимчивости диоксида титана в видимую и ближнюю ИК-области является актуальной проблемой при разработке современных ФК.

На сегодняшний день не существует доступных и коммерчески реализуемых ФК, обладающих высокой фотокаталитической активностью (ФКА) по отношению к различным органическим соединениям и микрофлоре, эффективных при облучении светом видимого спектра. Существующие ФК, как правило, иностранного производства фотоактивны лишь при облучении УФ-светом.

Таким образом, разработка эффективных ФК, фотоактивных при облучении светом видимого спектра, является актуальной в нашей стране и за рубежом.

***Степень разработанности темы исследования.*** Тема фотокатализа привлекла особое внимание после открытия японскими исследователями Fujishima и Honda фотокаталитического расщепления воды в присутствии  $\text{TiO}_2$  (1972 г.). Большая часть работ в этой области была посвящена фотокаталитическим реакциям в УФ-области света.

В лаборатории химии и технологии редкоземельного сырья ИХТРЭМС КНЦ РАН в течение последних 15 лет проводились исследования по изучению фотокаталитической активности диоксида титана, модифицированного в широком диапазоне различными катионами металлов, при облучении видимым светом. Получен ряд положительных результатов, которые позволили автору данной работы продолжить и углубить данные исследования путём синтеза новых ФК на основе диоксида титана и расширить области их применения. Так, автором работы предложены новые подходы к синтезу ФК на основе диоксида титана, модифицированного катионами различных металлов (W, Mo, Mn, V), а также организация исследований по фотокаталитической инактивации различной микрофлоры (бактерии, микрогрибы) при облучении светом видимого спектра.

**Цель работы:** Научное обоснование и разработка фотокатализаторов на основе диоксида титана, эффективных в процессе деструкции органических соединений и микрофлоры при облучении светом видимого спектра.

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

1. Обоснованно выбрать наиболее эффективные модифицирующие диоксид титана добавки.
2. Разработать физико-химические основы синтеза ФК на основе диоксида титана, модифицированного выбранными добавками.
3. Исследовать физико-химические свойства полученных ФК.
4. Изучить фотокаталитические свойства ФК в процессе деструкции различных органических соединений (ферроина, метиленового синего и анилина) и микрофлоры при облучении светом видимого спектра, определить оптимальные условия процесса.

**В качестве объектов исследования выбраны следующие фотокаталитические материалы:**

1. Диоксид титана, модифицированный вольфрамом в диапазоне концентраций 5-30 мас. %, прокалённый при температурах 400-800 °С.
2. Диоксид титана, модифицированный молибденом в диапазоне концентраций 0,3-3,1 мас. %, прокалённый при температурах 400-800 °С.
3. Диоксид титана, модифицированный марганцем в диапазоне концентраций 1-30 мас. %, прокалённый при температурах 400-800 °С.
4. Диоксид титана, модифицированный ванадием в диапазоне концентраций 2,5-20 мас. %, прокалённый при температурах 400-800 °С.

**Научная новизна работы:**

1. Синтезированы ФК на основе диоксида титана, модифицированного иновалентными катионами металлов (W, Mo, Mn, V) в широком диапазоне (0-30 мас. %), позволяющие осуществлять фотокаталитическую деструкцию органических примесей и микрофлоры в воде и воздухе при облучении светом видимого спектра.

2. Показано существенное снижение  $E_g$  (в диапазоне от 3,2 до 2,4 эВ) полученных ФК в сравнении с немодифицированным диоксидом титана анатазной модификации, что приводит к их фотоактивности в видимой области спектра.
3. Изучена ФКА синтезированных ФК при деструкции органических веществ и различных групп бактерий (родов *Pseudomonas*, *Micrococcus* и *Bacillus*) при облучении светом видимого спектра.
4. Показано существенное влияние степени освещённости, времени, концентрации и дисперсности ФК на эффективность фотокаталитической инактивации микрофлоры.

***Теоретическая и практическая значимость работы:***

1. Метод щелочного гидролиза является простым и эффективным при получении прекурсоров ФК с развитой поверхностью, а температурная обработка в интервале 400-800 °С позволяет получать ФК, проявляющие высокую ФКА.
2. Исследование физико-химических характеристик полученных ФК и их ФКА по отношению к органическим веществам (ферроин, метиленовый синий, анилин) показывает перспективность их практического применения под действием света видимого спектра.
3. Определены оптимальные условия фотокаталитической инактивации бактерий в присутствии ФК, зависящей от природы модификатора, его содержания в ФК, времени контакта и степени освещённости.
4. Доказана фотокаталитическая деструкция загрязнителей и микрофлоры, в том числе патогенной. Получен акт о проведении испытаний при доочистке хозяйственно-бытовых сточных вод МУП «Энергия».

***Основные положения, выносимые на защиту:***

1. Метод совместного щелочного гидролиза исходных солей титана (хлорида или сульфата) и модификатора, с последующей термообработкой полученных прекурсоров, позволяет получить перспективные ФК на основе диоксида титана.

2. Модифицирование диоксида титана W, Mo или V приводит к существенному снижению его  $E_g$  (в диапазоне от 3,2 до 2,4 эВ) в сравнении с немодифицированным диоксидом титана анатазной модификации, что приводит к расширению фотовосприимчивости получаемых материалов в видимую область спектра.

3. Синтезированные ФК проявляют высокую ФКА по отношению к органическим соединениям, а W- и V-модифицированные ФК на основе  $TiO_2$  эффективны в процессе фотокаталитической инактивации бактерий при облучении светом видимого спектра.

#### ***Методы исследования.***

Для достижения цели работы и решения поставленных задач применяли различные методы исследования синтезированных фотокатализаторов, позволяющие контролировать их состав, свойства и условия эффективной работы на различных объектах: атомно-эмиссионная спектрометрия, атомно-абсорбционная спектрометрия, рентгенофазовый анализ, метод низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ), метод термогравиметрии, метод инфракрасной адсорбции, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, сканирующая электронная микроскопия, метод рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), метод ИК-спектрометрии.

***Достоверность полученных результатов.*** Полученные данные воспроизводятся, ФКА синтезированных ФК проверена на различных органических соединениях и микрофлоре. Работа содержит результаты исследований, проводимых в Лаборатории химических и оптических методов анализа и Лаборатории физико-химических методов анализа ИХТРЭМС КНЦ РАН, а также на приборах ЦКП «Химия» Института химии ФИЦ КомиНЦ УрО РАН, имеющих соответствующие аккредитации, что также подтверждает достоверность результатов. Также достоверность результатов работы подтверждается актом лабораторных испытаний фотокаталитических материалов в процессе фотокаталитической доочистки хозяйственно-бытовых стоков в МУП «Энергия».

***Соответствие диссертации паспорту научной специальности.***

Диссертационная работа соответствует пункту № 1 направлений исследований научной специальности 2.6.7 («Технология неорганических веществ») – «Технологические процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты», пункту № 5 направлений исследований – «Экологические проблемы создания неорганических материалов и изделий на их основе. Способы и последовательность технологических операций и процессов защиты окружающей среды от выбросов неорганических веществ», пункту № 8 направлений исследований – «Разработка теоретических основ и установление общих закономерностей проектирования и технологий изготовления неорганических материалов», пункту № 9 направлений исследований – «Разработка оптимальных структур и конструкций, а также инновационных технологий изготовления материалов с заданными потребительскими и технико-экономическими показателями для обеспечения снижения затрат на организацию их производства и повышение качества продукции».

***Апробация работы.*** Результаты работы по теме диссертации были представлены на 8 конференциях (очно и заочно), в том числе с международным участием, с опубликованием тезисов в сборниках и трудах конференций. Конференции, наиболее близкие к теме диссертации: «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 2019, 2021, 2022); IV Всероссийская конференция с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов», посвящённая 65-летию ИХТРЭМС КНЦ РАН (Апатиты, 2023); V Всероссийская конференция с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов», посвящённая 90-летию со дня рождения академика РАН В. Т. Калининкова (Апатиты, 2025); Арктические

исследования: от экстенсивного освоения к комплексному развитию (Архангельск, 2020); Роскатализ. IV Российский конгресс по катализу (Казань, 2021); VIII Всероссийская научная конференция с международным участием, посвящённая 300-летию Российской академии наук и 35-летию Института проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН (Апатиты, 2024). Также исследования по теме диссертации легли в основу работы, удостоенной диплома II степени на конкурсе научных работ молодых учёных и специалистов Мурманской области в 2021 году.

**Личный вклад автора.** Большая часть результатов данной работы получена автором либо при его непосредственном участии. Автор осуществлял синтез фотокатализаторов, проводил изучение их адсорбционных и фотокаталитических свойств. Интерпретация данных, полученных методами РФА, ТГА и БЭТ, осуществлялась совместно с сотрудниками лаборатории физико-химических методов анализа и научным руководителем. Проводились исследования фотокаталитической инактивации бактериальной микрофлоры, обрабатывались и интерпретировались их результаты совместно с сотрудниками ИППЭС КНЦ РАН (Апатиты) и научным руководителем. Графическое отображение результатов выполнимых экспериментов и соответствующие расчёты выполнялись автором.

**Публикации.** Результаты исследований опубликованы в 13 научных статьях, 4 из которых в изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также рекомендованных ВАК для публикации основных результатов кандидатских и докторских диссертаций.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из списка сокращений, введения, 5 глав, основных выводов, списка цитируемой литературы и 1 приложения. Работа изложена на 149 страницах, включая 54 рисунка, 20 таблиц, 218 литературных источников и 1 приложение, включающее 1 таблицу.

**Благодарности.** Автор выражает благодарность своему научному руководителю, к.т.н. Беликову Максиму Леонидовичу, за помощь в

планировании экспериментов, интерпретации и обработке полученных результатов. Также автор выражает благодарность сотрудникам ИППЭС КНЦ РАН (Апатиты): к.б.н. Редькиной Вере Вячеславовне, к.т.н. Фокиной Надежде Викторовне и Сошиной Анастасии Сергеевне за помощь в проведении экспериментов по изучению фотокаталитической инактивации различной микрофлоры в присутствии ФК, а также в обработке полученных результатов. За помощь в исследовании химического состава и физико-химических свойств ФК автор благодарит сотрудников Лаборатории химических и оптических методов анализа и Лаборатории физико-химических методов анализа (особая благодарность выражается Яковлеву Кириллу Андреевичу и Князевой Анастасии Игоревне). За помощь в получении и расшифровке спектров диффузионного отражения синтезированных ФК автор выражает благодарность к.х.н., с.н.с. лаборатории керамического материаловедения Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН Королевой Марии Сергеевне.

## 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В настоящее время фотокаталитические процессы с применением различных фотокатализаторов находят все большее применение в различных сферах человеческой деятельности, таких как создание самоочищающихся тканей, твёрдых поверхностей, получение альтернативных источников энергии. Одним из направлений применения фотокатализаторов является решение проблемы загрязнения окружающей среды различными органическими веществами и микроорганизмами. Так, например, многие природные водоёмы могут подвергаться загрязнению фенольными веществами [2], моющими средствами и пенообразователями, серо- и азотсодержащими соединениями, трансурановыми элементами, органическими красителями, органическими и неорганическими фторидами, соединениями свинца и ртути, смазочными материалами [3], микроорганизмами [4]. Для решения этих проблем используют методы физической, химической и биологической обработки и их комбинации. Однако такие недостатки, как дороговизна, образование побочных продуктов, вызывающих вторичное загрязнение, техническая сложность осуществления и управления процессами очистки [5], являются стимулом для нахождения более простого и универсального способа, позволяющего проводить водоочистку от различных загрязнителей, нивелируя недостатки других приёмов. Таким способом является гетерогенный фотокатализ, позволяющий разлагать различные органические соединения, а также микробиоту при облучении светом искусственного или естественного происхождения без образования вторичного загрязнения очищаемой среды, что делает его недорогим, экологически безопасным и эффективным методом.

### 1.1 Основы фотокатализа

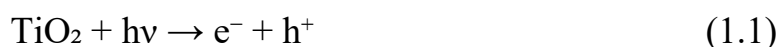
Термин «фотокатализ» впервые был введён в научный оборот в 1911 году. Учёные описали процесс обесцвечивания берлинской лазури под

действием оксида цинка ( $\text{ZnO}$ ) при освещении [6]. Это открытие стимулировало дальнейшие исследования  $\text{ZnO}$  в качестве фотокатализатора. Например, в 1924 году с его помощью удалось восстановить ионы серебра ( $\text{Ag}^+$ ) до металлического серебра ( $\text{Ag}$ ) под воздействием света [6]. Позже, в 1932 году, было установлено, что диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) и оксид ниобия ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) способны катализировать фотокаталитическое восстановление нитрата серебра ( $\text{AgNO}_3$ ) до  $\text{Ag}$  и хлорида золота ( $\text{AuCl}_3$ ) – до  $\text{Au}$  [7]. В 1938 году  $\text{TiO}_2$  начали изучать как фотосенсибилизатор для обесцвечивания красителей в присутствии кислорода [8]. Значительный прорыв произошёл в 1972 году, когда Fujishima и Honda продемонстрировали окисление воды с выделением водорода на  $\text{TiO}_2$ -электродах под УФ-излучением [9]. Это заложило основу для исследований в области солнечной энергетики. В 1977 году была впервые реализована фотокаталитическая диссоциация воды без дополнительных источников энергии [10].

Несмотря на широкое упоминание термина «фотокатализ» и различных понятий, связанных с ним (например, фотокатализатор, фотокаталитический процесс), строгое и общепринятое определение данного понятия отсутствует [11-14], по-видимому, из-за довольно широкой трактовки данного явления, рекомендованной комиссией ИЮПАК [15]: «Фотокатализ – каталитические реакции, включающие поглощение света катализатором или субстратом».

Автору данной работы наиболее близко понятие фотокатализа, данное Г. К. Боресковым [16]: «Фотокатализ – это изменение скорости или возбуждение химической реакции под действием света в присутствии веществ (фотокатализаторов), которые в результате поглощения ими квантов света способны вызывать химические превращения участников реакции, вступая с последними в промежуточные химические взаимодействия и регенерируя свой химический состав после каждого цикла таких взаимодействий». Неизменность химического состава фотокатализатора после завершения реакции является одним из важнейших условий того, что процесс является фотокаталитическим.

Ключевым процессом фотокатализа является фотоиндуцированный перенос электрона [17]. Когда полупроводниковый фотокатализатор (например,  $\text{TiO}_2$ ) поглощает свет с энергией, равной или превышающей его ширину запрещённой зоны ( $E_g$ ), электроны переходят из валентной зоны в зону проводимости, образуя электронно-дырочную пару, которая обладает достаточным временем жизни для переноса заряда к адсорбированной на поверхности полупроводника молекуле (например, органического вещества) [18], а при её отсутствии происходит рекомбинация и энергия испускается в виде тепла, что снижает квантовую эффективность процесса.



Со временем электроны ( $e^-$ ) и дырки ( $h^+$ ) мигрируют на поверхность катализатора, где участвуют в окислительно-восстановительных реакциях с адсорбированными молекулами (рисунок 1.1). Это приводит к химическим превращениям, лежащим в основе фотокаталитической активности.

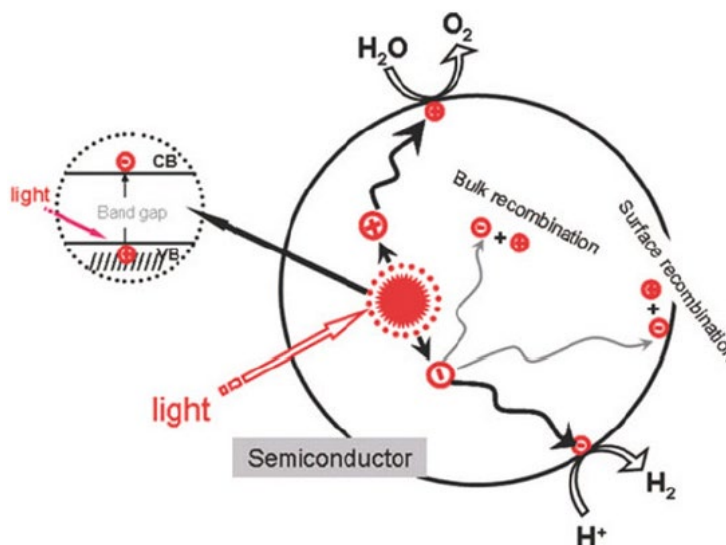
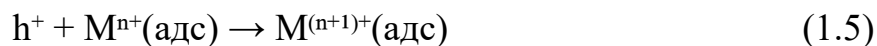
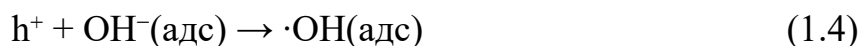
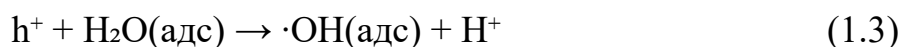


Рисунок 1.1 – Механизм фотокатализа на поверхности полупроводника под действием света [19]

Разрушение органических соединений ( $\text{M}$ ) в процессе фотокатализа происходит двумя путями. Непрямое окисление – через взаимодействие с

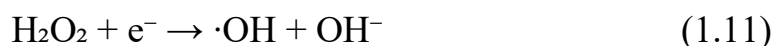
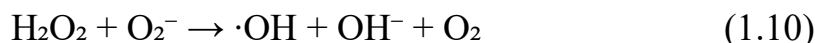
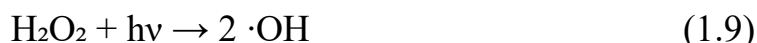
адсорбированными на поверхности гидроксильными радикалами ( $\cdot\text{OH}$ ).  
Прямое окисление – за счёт дырок ( $h^+$ ).

Реакции с участием дырок ( $h^+$ ):



Электроны участвуют в реакциях, предотвращая накопление заряда в фотокатализаторе. Кислород выступает акцептором электронов [20], особенно в процессах окисления красителей и органики, благодаря способности растворяться в воде.

Цепочка реакций с кислородом:



Образующиеся  $\cdot\text{OH}$  обладают высокой реакционной способностью (окислительный потенциал +2,8 В) и коротким временем жизни. В идеальных условиях они полностью окисляют органические вещества до  $\text{CO}_2$  и воды [21].

## 1.2 Области применения фотокатализа

Фотокатализ применяется в различных сферах человеческой деятельности:

1. Разложение различных органических загрязнителей и токсичных газов ( $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ), в том числе органических, в присутствии ФК [22, 23].
2. Инактивация различной микробиоты (бактерии, микрогрибы, вирусы) в воде, на поверхности и в воздухе [24, 25].
3. Получение водорода путём фотокаталитического расщепления воды под действием света [26, 27].

4. Создание самоочищающихся и самостерилизующихся тканей (одежда, медицинские маски) и поверхностей (стены, окна, покрытия) [28, 29].
5. Очистка воды и воздуха в замкнутых пространствах [30].

В работах [31, 32] рассматривается процесс расщепления воды под действием солнечного света посредством фотокатализа, который считается одним из способов, пригодных для получения экологически безопасного водорода.

В работе [33] исследовали возможность очистки сточных вод от аммиачного азота при облучении видимым светом с использованием фотокатализатора, синтезированного золь-гель методом путём двойного модифицирования диоксида титана железом и лантаном, степень очистки – 30 % от исходной концентрации загрязнителя.

В работе [34] рассматривалось фотокаталитическое разрушение нитробензола в промышленных водах. Фотокатализатор, состоящий из слоя фосфотогенной ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) кислоты, нанесённого на подложку из  $TiO_2$ , позволил достичь высокой степени разрушения нитробензола в видимом свете, до 94 % от исходной концентрации.

Загрязнители на основе фенолов обычно удаляются традиционными методами: адсорбцией активированным углём, ионным обменом, мембранной фильтрацией. Однако применение этих методов вызывает необходимость во вторичной обработке очищаемого источника вследствие образования потока конденсированных сточных вод в результате удаления фенолов. Для решения данной проблемы применяется метод фотокаталитического окисления данных загрязнителей различными ФК в УФ и видимом свете [35].

В работах [36, 37] исследовали возможность окисления и минерализации фенольных загрязнителей с помощью различных фотокатализаторов. В обоих случаях удалось достичь за определённое время (~90 минут) полного разрушения фенолов как при освещении УФ, так и видимым светом.

В работе [38] использовали водную суспензию  $TiO_2$  и  $Na_2S_2O_8$  для разрушения традиционных пестицидов, отравляющих овощи и фрукты, при

освещении ( $\lambda = 366$  нм). Менее чем за 4 часа удалось достичь фотокаталитического разрушения 90 % загрязнителей.

Фотокаталитические материалы находят своё применение в области инактивации бактериальных клеток в воде и воздухе. Авторы работ [39, 40] синтезировали наноразмерный диоксид титана, показавший высокую фотокаталитическую активность по отношению к фенолу при облучении УФ-светом, следующим этапом была проведена оценка его ФКА при инактивации различных патогенов растений, таких как *Erwinia amylovora*, *Xanthomonas arboricola* pv. *juglandis*, *Pseudomonas syringae* pv. *tomato* и *Allorhizobium vitis*. Фотокатализаторы продемонстрировали антибактериальную эффективность, превышающую эффективность коммерческого фотокатализатора P25 фирмы Degussa.

Авторы работы [41] сравнивали антибактериальные свойства плёнок оксида цинка, синтезированного комплексным золь-гель методом с применением ПАВ, и чистого оксида цинка. Наноплёнки в комплексе с бензотиофиновыми красителями оказались более пригодны для разрушения бактерий *Escherichia coli* при облучении видимым светом по сравнению с плёнками чистого ZnO. Также для разрушения данного вида бактерий использовали нанокомпозиты на основе диоксида титана, модифицированного бором (1-4 мол. %), с добавлением карбоновых нанотрубок [42]. Диоксид титана, содержащий 3 мол. % бора, показал наивысшую ФКА по отношению к *Escherichia coli* при облучении видимым светом искусственного происхождения ( $\lambda \sim 400$  нм).

Наночастицы диоксида титана, совместно модифицированного фосфором и фтором, были исследованы на их способность разрушать патогенные бактерии. Было выявлено, что полученные композиты обладают антибактериальными свойствами при облучении УФ-светом [43]. Фотокатализаторы на основе диоксида титана, совместно модифицированного цинком и железом, проявляли антибактериальные свойства при облучении видимым светом по отношению к *S. aureus* и *E. Coli* [44].

### 1.3 Влияние различных факторов на деградацию различных загрязняющих веществ и микробиоты

Степень разрушения органических загрязнителей и микробиоты зависит не только от действия конкретного ФК, но и от сопутствующих факторов, оказывающих непосредственное влияние на фотокаталитический процесс.

#### 1.3.1 pH среды

При изменении pH раствора может меняться заряд поверхности фотокатализатора, что влияет на степень адсорбции органических или неорганических соединений на его поверхности, определяемой также полярностью адсорбируемых соединений, которая зависит от значения редокс-потенциалов [45].

Поверхность диоксида титана может быть протонирована или депротонирована в кислой или щелочной среде, соответственно, согласно следующим реакциям [46, 47]:



Исходя из этих уравнений, поверхность ФК будет оставаться положительно заряженной в кислой среде и отрицательно заряженной в основной среде [46].

#### 1.3.2 Концентрация загрязняющего агента

Скорость разложения органических веществ и микробиоты зависит от их концентрации в реакционной смеси. Скорость разложения обычно увеличивается с увеличением концентрации красителя, но после достижения определённого критического уровня концентрации она начинает уменьшаться. Это уменьшение скорости деградации с увеличением концентрации загрязняющего вещества можно объяснить экранированием света молекулами красителя до того, как оно достигнет поверхности катализатора. Однако концентрацию фотокатализатора можно регулировать

по концентрации органического соединения, так как органическое соединение может значительно адсорбироваться на поверхности ФК и эффективно разлагаться. В большинстве исследований деградации использовалась концентрация органических соединений или загрязняющих красителей в диапазоне 10-200 мг/л, что сходно с концентрацией обычных загрязнителей, обнаруженных в реальных сточных водах [46].

### **1.3.3 Концентрация фотокатализатора**

Концентрация фотокатализатора в суспензии является одним из важных факторов, от которых зависит скорость разложения органических соединений. Выбор нужной концентрации ФК зависит от начальной концентрации загрязняющего вещества и объёма исследуемого раствора. С увеличением концентрации ФК скорость разложения красителей и других органических веществ на его поверхности увеличивается [46].

Стоит отметить, что при дальнейшем увеличении концентрации фотокатализатора выше оптимального значения существенного увеличения скорости деструкции загрязнителей не наблюдается. Это связано с тем, что повышенное количество частиц ФК в растворе блокирует необходимое для протекания фотохимической реакции излучение [48, 49].

### **1.3.4 Морфология и площадь поверхности**

От поверхностных и структурных свойств, таких как состав кристаллитов, распределение, пористость, площадь поверхности, зависит ФКА ФК [50].

В работе [51] была показана возможность настройки ФКА ФК при контроле морфологии образцов (наностержни, нанопластинки). В работе [52] доказали, что шероховатость поверхности и различные её дефекты являются важным фактором для гетерогенных фотокатализаторов вследствие расположения и координации поверхностных атомов, определяющих адсорбцию реагента на поверхности молекул, распределение поверхности

между фотовозбуждёнными электронами и молекулами реагента, а также десорбцию молекул продукта.

### **1.3.5 Температура термообработки**

Прокаливание образцов при температурах до 800 °С может увеличить их ФКА. Непрокалённые образцы содержат избыточное количество молекул воды на поверхности, которые приводят к уменьшению поверхностных активных центров. Многие работы показывают, что увеличение температуры прокаливания выше 600-800 °С уменьшает площадь поверхности ФК вследствие обрушения пор при высокой температуре [53]. В работе [54] показано, что высокая кристалличность образцов уменьшает рекомбинацию фотовозбуждённых электронов и дырок и увеличивает ФКА.

Наиболее благоприятным диапазоном термообработки прекурсоров ФК является 300-800 °С [55].

### **1.3.6 Природа микроорганизмов**

При дезактивации бактериальной микрофлоры важное значение имеет природа микроорганизма, подвергающегося инактивации. Грамотрицательные и грамположительные бактерии, являющиеся прокариотами, имеют различную толщину клеточной стенки (14-18 и 20-80 нм соответственно [56]), в связи с чем грамотрицательные бактерии легче подвергаются фотокаталитическому воздействию. У грамположительных спорообразующих бактерий в результате спорообразования формируется многослойная, плохо проницаемая оболочка, что обеспечивает бактериальной клетке дополнительную устойчивость к фотокаталитической инактивации. Ещё большей устойчивостью обладают микрогрибы, являющиеся эукариотами и имеющие в своём составе ядро с ядерной оболочкой и ядрышком [57].

#### 1.4 Диоксид титана как фотокатализатор

В качестве ФК могут выступать различные полупроводниковые соединения – оксиды, халькогениды, металлатные полупроводники:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$ , а также  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{GaP}$ ,  $\text{ZnS}$  и др [58]. Многие полупроводниковые оксиды, например,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , известны как эффективные ФК при облучении УФ-светом [58-60].

Работа [9], в рамках которой был проведён фотолиз воды с использованием электрода из диоксида титана (рутил), присоединённого к платиновому вспомогательному электроду, при облучении ближним УФ-светом, привлекла пристальное внимание учёных к вопросам фотокатализа, а  $\text{TiO}_2$  стал рассматриваться как перспективный ФК. К тому же, в отличие от других ФК [61], диоксид титана имеет ряд преимуществ: доступность, нетоксичность, химическая стабильность [62], а также относительно высокая ФКА при облучении УФ-светом. Основным недостатком  $\text{TiO}_2$  является его неспособность поглощать видимый свет вследствие большой  $E_g$  (3,2 эВ у анатаза и 3,0 эВ у рутила) [1].

#### 1.5 Структура и свойства диоксида титана

Основными кристаллическими модификациями диоксида титана являются анатаз и рутил, обладающие тетрагональной сингонией, а также брукит (орторомбическая структура) [63]. Кристаллические структуры этих фаз состоят из искажённых октаэдров  $\text{TiO}_6$ , которые соединяются по вершинам либо по рёбрам (рисунок 1.2). Термодинамически стабильной фазой при нормальном давлении и температуре является рутил. Анатаз и брукит при этих же условиях метастабильны и при температуре выше 600 °С трансформируются в рутил. Обратный фазовый переход затруднён, так как для этого требуется повысить содержание примесей в рутиле, чего можно достичь лишь его химической переработкой [64]. Рутил, анатаз, брукит встречаются в виде природных минералов [65, 66].



Диоксид титана со структурой анатаза в чистом виде или с примесью рутила, не превышающей 25 мас. %, находит большее применение, чем чистый рутил. Это объясняется тем, что, несмотря на необходимость активации анатаза УФ-светом, он обеспечивает более эффективное разделение зарядов, в отличие от рутила, в котором после разделения зарядов происходит быстрая рекомбинация электронно-дырочных пар. В анатазе электроны ( $e^-$ ) и дырки ( $h^+$ ) перемещаются быстрее благодаря менее плотной кристаллической решётке (таблица 1.1), чем у рутила [69]. Кроме того, анатаз имеет большее количество поверхностных гидроксильных групп, которые активно участвуют в реакциях окисления.

При этом, как было сказано выше, в качестве фотокатализаторов часто используется смесь анатаза (~ 75 %) и рутила (не более 25 %). Рутил позволяет поглощать свет с большей длиной волны, а анатаз подавляет рекомбинацию разделённых зарядов.

В природе диоксид титана содержится в рудах, содержащих сфен ( $\text{CaTiSiO}_5$ ), ильменит ( $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ ), перовскит ( $\text{CaTiO}_3$ ), титаномагнетит ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ ) и лопарит  $((\text{Na}, \text{Ce}, \text{Th})(\text{Ce}, \text{Sr})_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6)$  [70], которые перерабатываются различными методами.

### **1.6 Титаносодержащее сырьё и способы его переработки**

В Мурманской области имеются многочисленные запасы минерального сырья, содержащего титан. В состав апатито-нефелиновых руд Хибинского массива входит сфен (содержание  $\text{TiO}_2 \sim 40$  %) [71]. Известно африканское месторождение перовскита (содержание  $\text{TiO}_2 \sim 52$  %) и титаномагнетита (содержание  $\text{TiO}_2 \sim 15$  %) [72]. Крупное месторождение апатит-титаномагнетит-ильменитовых и титаномагнетит-ильменитовых (содержание  $\text{TiO}_2 \sim 40$  %) руд расположено в горном массиве Гремяха-Вырмес [73]. Лопарит, добываемый и перерабатываемый на Ловозерском ГОКе, содержит ~ 36 %  $\text{TiO}_2$  [74].

Минеральное сырье, содержащее титан, существенно отличается друг от друга, с этим связаны совершенно различные подходы к его переработке, с получением конечного титанового продукта в виде различных солей.

**Перовскитовый концентрат** Африкандского месторождения перерабатывают различными методами. Фторидная технология предполагает обработку гидрофторидом аммония, при этом титан выделяется в виде комплексной фтораммониевой соли и отделяется от железа и кремния методом возгонки [75]. В рамках сернокислотной технологии перовскитовый концентрат разлагают концентрированной  $H_2SO_4$  с добавлением металлического железа либо оксида железа (II) (6-8 %), за счёт чего в жидкой фазе сернокислотной суспензии образуются его комплексы с титаном (IV), что позволяет перевести в сернокислотный раствор более 90 % титана [76]. При солянокислой технологии получают диоксид титана, состоящий на 30 % из анатаза и на 70 – из рутила. После разложения концентрата в HCl проводят термогидролиз жидкой фазы [77]. Комплексный подход к переработке перовскита заключается в азотнокислотном разложении концентрата, при этом не перешедший в раствор остаток, на 90 % состоящий из  $TiO_2$ , может перерабатываться сернокислотным методом или хлорированием подобно богатому титановому шлаку или природному рутилу [78].

**Ильменитовый концентрат** в основном разлагают концентрированной серной кислотой с получением сульфатных растворов титанила [79-81]. В ряде работ использовалась предварительная механоактивация ильменитового концентрата, что облегчает процесс растворения титана в серной кислоте [82]. В работе [83] проводили солянокислое вскрытие ильменитового концентрата с получением хлоридных растворов титана. Переработку ильменитового концентрата также осуществляют с использованием водных растворов солей фторида и гидрофторида аммония с получением раствора фтораммонийных комплексных соединений титана [84].

**Титаномагнетитовый концентрат** подвергается автоклавному выщелачиванию серной или соляной кислотами с выделением искусственного

рутила или анатаза, содержащего около 90 %  $\text{TiO}_2$ , что является довольно качественным сырьём для прямого получения пигментного диоксида титана [85]. Существует способ восстановительного обжига концентрата с использованием в качестве восстановителя кокса в атмосфере аргона. В результате образуется шлак, содержащий 43,9 %  $\text{TiO}_2$ . Относительно высокое содержание диоксида титана, а также его нахождение в составе легкооскываемого в серной кислоте аносовита позволяют проводить его переработку с извлечением титана гидрометаллургическим способом [86].

**Сфеновый концентрат** разлагают серной кислотой в присутствии фторид-иона. После отделения твёрдого осадка титансодержащий раствор обрабатывают фосфорной кислотой, при этом происходит осаждение продукта в виде фосфата титана. Степень извлечения титана в раствор составляет 80-88 % [87]. При обработке сфенового концентрата соляной кислотой в раствор переходит кальций в виде хлорида кальция, а титан концентрируется в остатке, который отделяют от солянокислого раствора, извлекая полезные компоненты в виде порошкообразной смеси диоксида титана и кремнезёма наноразмерной крупности (32-44 нм). Обеспечивается высокая (98,2-99,9 %) степень извлечения титана в осадок, получаемый диоксид титана имеет рутильную или анатазную модификацию [88].

**Лопаритовый концентрат** перерабатывают по сернокислотной схеме 82-92 %-ной кислотой при температуре 150-180 °С, титан, тантал и ниобий переходят в раствор в виде сульфатов. Титан отделяют от ниобия и тантала путём осаждения сульфатом аммония малорастворимой двойной соли  $(\text{NH}_4)_2[\text{TiO}(\text{SO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , при этом выделяется из раствора порядка 75 % титана [89]. В рамках азотнокислотной схемы лопаритовый концентрат измельчают и затем вскрывают азотной кислотой при 115 °С, при этом вводя добавку фтора (1 % от массы концентрата). Далее получают коллективный азотнокислый раствор, содержащий титан, ниобий, тантал и редкоземельные элементы (РЗЭ). РЗЭ осаждают в виде карбонатов, титан, ниобий и тантал разделяют экстракцией с получением соответствующей продукции [90]. В результате

разложения лопаритового концентрата 20-40 %-ной фтористоводородной кислотой в течение 2-4 часов образуется пульпа, которую разделяют с получением твёрдого осадка фторидов РЗЭ и раствора фторидов титана (ниобия и тантала) и натрия. После сорбционного извлечения тантала (99,5 %) и ниобия (96-98 %) из фторидного раствора проводят термический гидролиз раствора фтортитановой кислоты ( $\text{H}_2\text{TiF}_6$ ) с регенерацией фтористоводородной кислоты (99 %) и получением товарного диоксида титана [91]. Единственный способ переработки лопаритового концентрата, применяемый на сегодняшний день в России – хлоридный, его суть состоит в том, что компоненты лопаритового концентрата взаимодействуют с газообразным хлором при 750-850 °С в присутствии угля или кокса. Разделение основных ценных компонентов концентрата основано на различиях в летучести образующихся хлоридов. Хлориды титана, ниобия и тантала, имеющие сравнительно низкие температуры кипения, в процессе хлорирования уносятся с газами и улавливаются в конденсационных устройствах. Высококипящие хлориды редкоземельных металлов, кальция и натрия остаются в хлораторе в форме плава хлоридов. Конденсат твёрдых хлоридов содержит примерно 1,0-1,8 % по массе  $\text{TiO}_2$ . Часть ниобия и тантала попадает в конденсат жидкого тетрахлорида титана, где они находятся в растворе и частично в виде взвеси. При ректификационной очистке  $\text{TiCl}_4$  они остаются в кубовом остатке, из которого дополнительно извлекаются. Таким образом, продуктами хлорирования лопаритового концентрата являются: плавы, содержащий хлориды РЗЭ, конденсат хлоридов тантала и ниобия и технический тетрахлорид титана. Извлечение титана в  $\text{TiCl}_4$  достигает 96 % [92, 93]. Однако высокая токсичность и агрессивность хлора затрудняет использование данной технологии.

Отдельно стоит отметить разработанный Локшиным Э. П. и Тареевой О. А. метод сорбционной конверсии [71, 94-103], позволяющий перерабатывать различное фосфатное, фторидное, фтор-фосфатное и техногенное редкоземельное и редкометалльное сырьё, в том числе титансодержащее [101].

Этот метод позволяет максимально полно разложить концентраты (на 80-95 %), при этом образование жидких и твёрдых отходов максимально минимизировано в сравнении с другими подходами к переработке.

Таким образом, при организации синтеза и производства фотокаталитических материалов на основе диоксида титана могут быть использованы различные продукты переработки титансодержащего сырья (фторидные, нитратные, сульфатные, хлоридные растворы титана), в том числе Мурманской области.

### **1.7 Методы синтеза диоксида титана**

Для эффективного проведения фотокаталитических процессов синтезируемый ФК должен обладать подходящим размером и формой частиц, а также соотношением анатаз/рутил. Для получения ФК с заданными свойствами используются различные методы синтеза.

#### **1.7.1 Щелочной гидролиз**

Один из наименее трудозатратных методов, включающий в себя гидролиз соли титана в щелочном растворе, например, растворе гидроксида аммония или калия, с осаждением наноразмерного диоксида титана. Так, в работе [104] в качестве прекурсора использовали титанилсульфат, который растворяли в воде и, перемешивая при комнатной температуре, проводили гидролитическое осаждение раствором гидроксида аммония. В работе [105] фотокаталитически активный диоксид титана получали путём гидролитического осаждения титана из раствора хлорида титана. Фотокаталитический диоксид титана был получен из раствора хлорида титана, стабилизированного серной кислотой, путём гидролитического осаждения в процессе добавления гидроксида аммония [106].

### 1.7.2 Гидротермальный синтез

Гидротермальный синтез – процесс кристаллизации вещества из водных растворов при высокой температуре и высоком давлении паров [107]. Процесс осуществляется в автоклаве с контролем температуры и давления, позволяет работать при температурах, превышающих температуру кипения воды.

При увеличении температуры и давления существенно изменяются свойства воды и, следовательно, ее способность растворять. Важные характеристики, такие как теплопроводность, вязкость, теплоёмкость и диэлектрическая проницаемость, существенно зависят от давления и температуры, и, настраивая параметры синтеза, можно получить специфические свойства растворителя. Наночастицы  $\text{TiO}_2$  при помощи гидротермального синтеза получены в работах [108-111].

К преимуществам метода можно отнести возможность получения наноматериалов с различными свойствами путём варьирования условий синтеза, а также возможность решать различные задачи с использованием таких материалов. К недостаткам – длительность синтеза; необходимость использования высококонцентрированного NaOH; высокую стоимость оборудования; невозможность наблюдения за кристаллами в процессе их роста.

### 1.7.3 Золь-гель метод

Золь-гель метод можно определить как превращение раствора прекурсора в твёрдое неорганическое вещество в результате реакций полимеризации, вызванных водой. В результате гидролиза образуется золь, который является дисперсией коллоидных частиц в жидкости, поликонденсация приводит к образованию геля. Метод позволяет работать при низких температурах ( $<100\text{ }^\circ\text{C}$ ), контролировать размер и форму образующихся частиц. Результатом реакций гидролиза и поликонденсации являются полимерные и дисперсные золи титана [112-115].

#### **1.7.4 Химическое осаждение из газовой фазы**

В рамках данного метода материалы в газообразном состоянии конденсируются с образованием твёрдого материала [116]. Для получения плёнок используются подложки, для получения порошков – специальные реакторы. Процесс проходит при высокой температуре [117]. В работах [118-120] данным методом авторами получены наноматериалы на основе  $\text{TiO}_2$ .

#### **1.7.5 Микроволновой синтез**

На материал, обладающий диэлектрическими свойствами, воздействуют энергией в форме высокочастотного микроволнового излучения (900-2450 МГц). Существует 2 механизма микроволнового нагрева – ионная проводимость и дипольная поляризация. При низкочастотном излучении токи, протекающие внутри материала вследствие движения его ионных составляющих, могут переносить энергию от микроволнового поля к материалу. В случае высоких частот поглощение энергии происходит ввиду дипольных молекул, которые переориентируются под действием микроволнового электрического поля [121]. Данный метод также применяется для синтеза наноразмерного  $\text{TiO}_2$  [122, 123].

#### **1.8 Модифицирование диоксида титана**

Диоксид титана обладает довольно большой ШЗЗ (3,0-3,2 эВ), ввиду чего он не проявляет достаточную ФКА в видимой области света ( $>420$  нм). Для уменьшения энергии запрещённой зоны ( $E_g$ ) применяют метод модифицирования, заключающийся во введении различных катионов или анионов в структуру  $\text{TiO}_2$ . Таким образом в диоксиде титана происходит создание новых энергетических уровней, что способствует переходу электрона из валентной зоны в зону проводимости, инициирующему окислительные процессы на поверхности частицы ФК (рисунок 1.1). Различают модифицирование анионной и катионной подрешётки, а также совместное модифицирование.

### 1.8.1 Анионное модифицирование

В кислородные позиции наночастиц  $\text{TiO}_2$  вводятся такие неметаллы, как C, N, B, F, S, I. Азот- и углерод-модифицированные наночастицы  $\text{TiO}_2$  демонстрируют более высокую ФКА при облучении видимым светом по сравнению с образцами, модифицированными другими неметаллами. В работе [124] показано незначительное уменьшение  $E_g$   $\text{TiO}_2$  с увеличением содержания азота в процессе фотокаталитического восстановления  $\text{CO}_2$  при облучении видимым светом на N-модифицированном диоксиде титана. В работе [125] сообщалось о синтезе высокоактивного N-модифицированного  $\text{TiO}_2$  с помощью нового модульного метода прокаливания. Высокая ФКА этого ФК объясняется значительной кристалличностью, сильным поглощением света и быстрым разделением фотогенерированных носителей заряда. Аморфный N-модифицированный  $\text{TiO}_2$ , синтезированный золь-гель методом, проявлял высокую ФКА в реакциях разложения формальдегида и метиленового синего при облучении видимым светом,  $E_g$   $\text{TiO}_2$  в результате введения азота снизилась до 2,4 эВ [126]. Синтезированный золь-гель методом N- $\text{TiO}_2$  проявлял фотокаталитическую активность в реакции разложения фенола под видимым светом [115].

В работе [127] исследовали фотокаталитическое разрушение нонилфенола в видимом свете с использованием C-модифицированного  $\text{TiO}_2$ , состоящего из фаз анатаза и рутила. Было обнаружено, что введение углерода в решётку диоксида титана может увеличивать степень поглощения видимого света и влиять на структурные свойства ФК. Также сообщалось об уменьшении  $E_g$  после введения углерода и изменения температуры прокаливания с 3,17 до 2,66 эВ. Синтез нанотрубок C-модифицированного  $\text{TiO}_2$  диаметром около 200 нм проводился в работе [128]. Стенка трубки состояла из анатаза, аморфного углерода, кристаллического углерода и элементарного углерода, встроенного в решётку  $\text{TiO}_2$ . Эти нанотрубки демонстрировали намного более высокую ФКА по сравнению с чистым диоксидом титана.

Повышение ФКА  $\text{TiO}_2$ , модифицированного серой, фтором и йодом, по отношению к органическим загрязнителям и микробиоте показано в работах [129-133].

### 1.8.2 Катионное модифицирование

Модифицирование диоксида титана катионами переходных металлов широко используется для улучшения его фотокаталитических свойств. ФКА модифицированного  $\text{TiO}_2$  зависит от природы модифицирующего иона, степени модифицирования, способа модифицирования, вида используемого  $\text{TiO}_2$ , а также от условий химической реакции, в которой используется ФК [134]. Модифицирование  $\text{TiO}_2$  металлами приводит к перекрыванию 3d-орбиталей Ti с d-подуровнями металла, вызывающему смещение спектра поглощения в более длинноволновую область, что в свою очередь приводит к возможности использования ФК при видимом свете.

Исследовали Fe-модифицированный  $\text{TiO}_2$ . В работе [135] наблюдалось повышение и последующее понижение ФКА образцов с увеличением содержания железа в  $\text{TiO}_2$ , объясняемое введением ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в объём и на поверхность наночастицы. Авторы работы [136] показали эффективное разрушение ферроина ФК на основе  $\text{TiO}_2$  с введением 5-10 мас. % Fe в ближнем ИК-свете ( $>670$  нм), в то время как в работе [137] содержание 0.1 мас. % Fe в  $\text{TiO}_2$  оказалось наилучшим для деградации метиленового синего в видимом свете. Разложение красителя Конго красного показано в работе [138]. Наилучшим соотношением диоксида титана и железа для деградации 99 % красителя за 60 минут процесса при облучении видимым светом оказалось  $\text{TiO}_2:\text{Fe} = 1:0,4$ .

Fe-модифицированный  $\text{TiO}_2$  использовался в деградации п-нитрофенола под видимым светом и было обнаружено, что концентрация модификатора имела критически важное значение в этом процессе. 92 % п-нитрофенола разрушалось в течение 5 часов при концентрации вводимого  $\text{Fe}^{3+}$  0,05 мол. % без введения какого-либо окислителя [139].

Наночастицы благородных металлов, таких как Ag, Pd, Rh, Au, также используются для модифицирования  $\text{TiO}_2$ . Сообщалось о том, что они затрудняют рекомбинацию электронов и дырок вследствие образования барьера Шоттки на границе металл- $\text{TiO}_2$ . Наночастицы благородных металлов выступают как посредники в накоплении и транспортировке фотогенерированных электронов от поверхности диоксида титана к акцептору [140-142]. В работе [143] при использовании Pd-модифицированного  $\text{TiO}_2$  степень разрушения органических загрязнителей оказалась в 7,3 раза выше, чем при использовании ФК P25 фирмы Degussa.

В работе [144] сравнивались различные переходные металлы (Cr, Co, Fe, Ni, Mn, V, Cu, Zn) в качестве модификаторов по своему влиянию на ФКА диоксида титана. Было показано, что константа скорости реакции разложения органического загрязнителя ацетонитрила с применением Cr-модифицированного  $\text{TiO}_2$  приблизительно в 8-19 раз выше, чем константа скорости аналогичной реакции с использованием ФК, модифицированных остальными переходными металлами.

Диоксид титана модифицировали некоторыми редкоземельными металлами [145-147]. Была показана повышенная ФКА в процессе разложения фенола в водных растворах при облучении видимым светом в сравнении с чистым  $\text{TiO}_2$  и P25 (Degussa), также отмечалось снижение электронно-дырочной рекомбинации на поверхности нанотрубок в присутствии катионов Er, Yb, Ho, Tb, Gd и Pr.

Перспективным модификатором диоксида титана является вольфрам. Так, при модифицировании  $\text{TiO}_2$  катионами  $\text{W}^{6+}$  в количестве 0,007 мол. %  $\text{WO}_3$  (0,016 мас. % W) и нагреве до 500-900 °C электропроводность продукта сильно возрастала [148]. В работе [149] описан ФК на основе  $\text{WO}_x\text{-TiO}_2$ , активный при облучении видимым светом, при этом максимальные значения ФКА при деструкции метиленового синего имеют материалы, содержащие 3 %  $\text{WO}_3$ .

В работе [150] исследовалось влияние введения катионов W, Nb, V и Mo в структуру  $\text{TiO}_2$  на ФКА в видимой области света. Было показано, что  $\text{TiO}_2$ -W и  $\text{TiO}_2$ -V образцы проявляют повышенную ФКА при разложении толуола при облучении видимым светом. Авторами работы [151] сообщалось о фотокаталитическом разложении красителя разозурина в УФ-свете плёнками на основе диоксида титана и вольфрама. Деградация метиленового синего при облучении видимым светом с использованием W-модифицированного  $\text{TiO}_2$  проводилась в работах [149, 152-155].

Полагали, что Mo, по аналогии с W [155], может внедряться в структуру  $\text{TiO}_2$  в виде иона  $\text{Mo}^{6+}$ , так как ионный радиус  $\text{Mo}^{6+}$  составляет 0,062 нм, а  $\text{Ti}^{4+}$  – 0,068 нм [156]. Молибден является переходным металлом и модифицирование  $\text{TiO}_2$  им может смещать край спектрального поглощения в видимую область и, как следствие, увеличивать ФКА  $\text{TiO}_2$  [157-160].

Известна повышенная ФКА композитов на основе поликристаллического диоксида титана, модифицированного ионами  $\text{Mn}^{2+}$ , в разложении анилинового синего при облучении УФ-светом [161]. Показано, что модифицирование ионами  $\text{Mn}^{2+}$  промотирует превращение анатаза в рутил и приводит к сдвигу края фотопоглощения  $\text{TiO}_2$  в видимую область. Присутствие ионов  $\text{Mn}^{2+}$  (0,06 ат. %) в  $\text{TiO}_2$  вызывало повышение его ФКА, которое объяснено эффектом синергизма фаз анатаза и рутила [162].

Одним из перспективных модификаторов является ванадий. Так, например,  $E_g$  для оксида ванадия ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) составляет 2,4 эВ [163], что существенно ниже  $E_g$  (3,2 эВ) для анатаза. Ионные радиусы ванадия ( $\text{V}^{4+}$ ) и титана ( $\text{Ti}^{4+}$ ) мало отличаются и имеют близкие средние значения, 0,058 и 0,062 нм соответственно [164]. Исходя из этого, можно предположить, что при модифицировании диоксида титана ванадий может легко встраиваться в кристаллическую структуру  $\text{TiO}_2$  и способствовать смещению края спектральной восприимчивости в видимую и близкую ИК-область и, как следствие, повышать ФКА диоксида титана [165-172] в процессах деструкции различных органических веществ.

## 1.9 Выбор модификаторов

Синтез фотокаталитических материалов, по мнению автора, целесообразно проводить методом щелочного гидролиза ввиду его простоты и доступности используемых в процессе реагентов. Для расширения спектральной восприимчивости диоксида титана проводили модифицирование его катионной подрешётки, что способствовало образованию не только фаз анатаза и рутила, но и третьей фазы, содержащей модифицирующий металл, например, в виде оксида. За счёт этого происходит создание дополнительных энергетических уровней в  $\text{TiO}_2$  и уменьшение его  $E_g$ , тем самым спектр поглощения смещается в более длинноволновую область, а ФКА в видимом свете увеличивается.

В качестве модифицирующих металлов были выбраны W, Mo, Mn и V. Все эти элементы обладают переменной валентностью и близкими к Ti ионными радиусами [156, 164], что позволяет им легко встраиваться в кристаллическую решётку диоксида титана.

### Выводы главы 1

1. Фотокатализ с использованием  $\text{TiO}_2$  в качестве ФК является перспективным и интенсивно развивающимся методом очистки окружающей среды от органических загрязнителей и микробиоты, что является актуальной задачей.
2. Одним из наиболее широко используемых ФК является  $\text{TiO}_2$ , обладающий одним существенным недостатком – низкой ФКА в видимой области света из-за большой энергии запрещённой зоны, ограничивающей спектральную восприимчивость  $\text{TiO}_2$ .
3. Эффективным методом расширения фотовосприимчивости  $\text{TiO}_2$  является введение в его структуру катионов переходных металлов.
4. На территории Мурманской области имеется большое количество титансодержащего сырья, которое может перерабатываться различными способами с получением титана в виде солей. Синтез фотокаталитических

материалов на основе  $\text{TiO}_2$  целесообразно проводить из водорастворимых солей титана методом щелочного гидролиза, являющегося наименее трудозатратным.

## 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В данной работе были использованы следующие реагенты: тетрагидрохлорид титана  $TiCl_4$  (99,9 %, Соликамский магниевый завод, Россия), сульфат титанила  $TiOSO_4 \cdot nH_2O$  (161,38 г/л  $TiO_2$ , Институт химии и технологии редкоземельных элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Апатиты, Россия), полученный путём сульфатизации ( $H_2SO_4$  «хч», Нева-Реактив, Россия) технического диоксида титана ( $TiO_2$  98,8 %, Соликамский магниевый завод, Россия), осуществляемой нагреванием реакционной смеси до 150-180 °С с последующим выщелачиванием водой по методике, описанной в работе [173], вольфрамат натрия  $Na_2WO_4$  (99 %, «Нева-Реактив», Россия), аммоний молибденовокислый  $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}] \cdot 4H_2O$  (99 %, «Нева-Реактив», Россия), хлорид марганца  $MnCl_2$  («Нева-Реактив», Россия), аммоний ванадиевокислый мета «ч»  $NH_4VO_3$  (98 %, «Нева-Реактив», Россия), гидроксид аммония  $NH_3 \cdot H_2O$  (25 %, «Нева-Реактив», Россия), диоксид титана Р25 фирмы «Degussa» (Франкфурт, Германия), дистиллированная вода (Институт химии и технологии редкоземельных элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Апатиты, Россия). Объектами изучения фотокаталитической инактивации микрофлоры в присутствии ФК являлись грамотрицательные бактерии *Pseudomonas fluorescens*, грамположительные бактерии *Micrococcus sp.* и грамположительные спорообразующие бактерии рода *Bacillus*, полученные из лабораторного фонда лаборатории экологии микроорганизмов Института проблем промышленной экологии севера (ИППЭС КНЦ РАН, Апатиты, Россия). Для оценки ФКА образцов использовались растворы органических красителей: метиленового синего  $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot H_2O$ , 50 мг/л (ч. д. а., «Реахим», Россия), ферроина, 100 мг/л  $(C_{12}H_8N_2)_3 \cdot FeSO_4$  (ч. д. а., «Нева-Реактив», Россия) и анилина  $C_6H_5NH_2$ , 100 мг/л (х. ч., «Реахим», Россия).

Фотокаталитические материалы на основе диоксида титана, модифицированного катионами различных металлов, получали в процессе

совместного щелочного гидролиза хлорида либо сульфата титанила и солей модифицирующих металлов в аммиачной воде согласно методике [174], схема получения приведена на рисунке 2.1. При этом раствор, содержащий расчётное количество модифицирующего катиона (степень модифицирования  $\text{TiO}_2$  – 0,15-30 мас.%), изначально вводили в стабилизированный  $\text{HCl}$  раствор  $\text{TiCl}_4$  (либо в раствор  $\text{TiOSO}_4$ ), после чего реакцию смесь добавляли в 10-12 мас.% раствор щёлочи  $\text{NH}_4\text{OH}$  при интенсивном перемешивании.

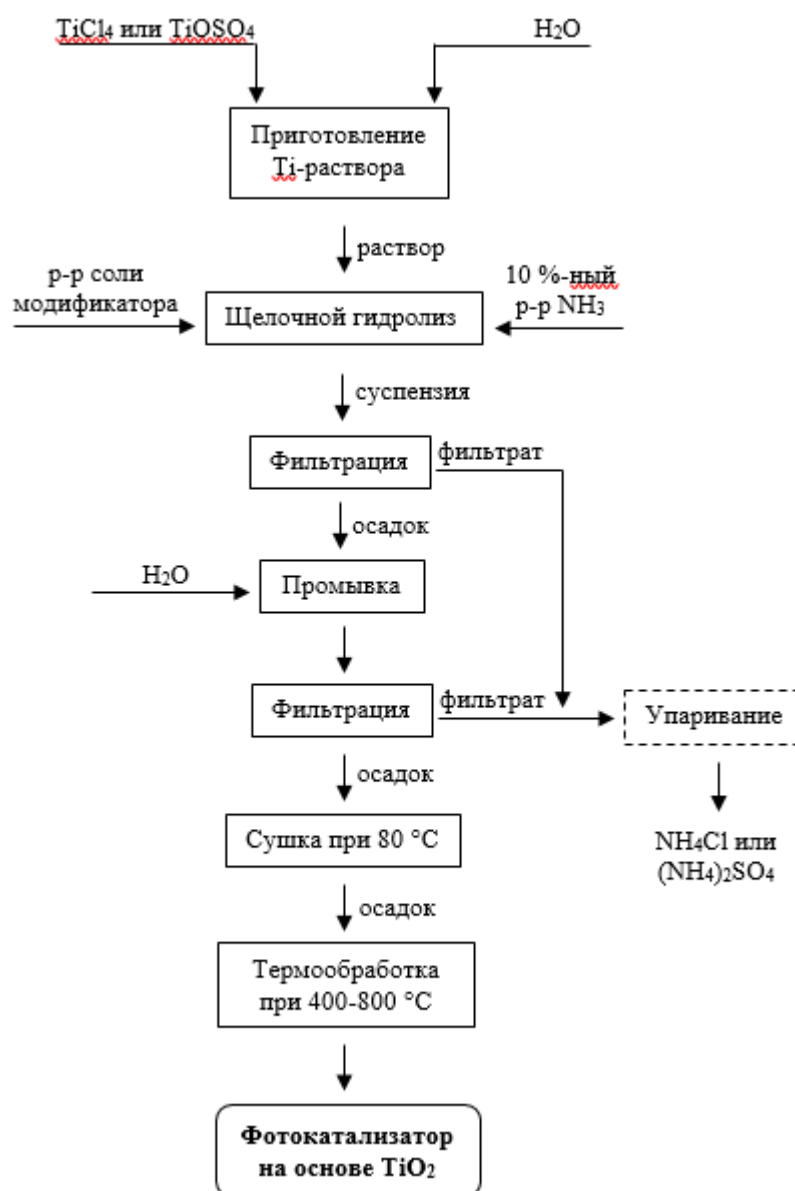


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема получения фотокатализаторов на основе диоксида титана

Полученные осадки отстаивали, отделяли от раствора фильтрованием через фильтр «синяя лента», дважды промывали (Т:Ж=1:100) дистиллированной водой, вымораживали в течение 12 часов, повторно промывали, высушивали на воздухе (20 °С) или при температуре 80 °С в течение 4-6 ч. Дальнейшую термическую обработку проводили в диапазоне температур от 400 до 800 °С (муфельная печь МИМП-3П, Россия, скорость нагрева/охлаждения 15 °С/мин) в течение 1 ч, определяя величину потерь, затем изучали физико-химические характеристики порошков.

Химический состав синтезированных порошков определяли методами атомно-эмиссионной (спектрометр эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой OPTIMA 8300 (США)), атомно-абсорбционной (атомно-абсорбционный спектрометр AAnalyst 400 (США)) спектрометрии, масс-спектрометрическим методом с индуктивно-связанной плазмой (ICP-ES Plasma 400, США), методом инфракрасной адсорбции (анализатор ELTRA CS-2000, Германия). Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (Япония). Удельную поверхность, диаметр и объём пор порошков определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (метод Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ): FlowSorb II 2300, TriStar 3020 V1. 03), на основании чего рассчитывали средний размер (d, нм) частиц осадка по формуле [175]:

$$d = 6000 / (S \cdot \gamma) \quad (2.1),$$

где d – средний радиус, нм; S – удельная свободная поверхность, м<sup>2</sup>/г;  $\gamma$  – удельный вес продукта гидролиза, в состав которого могут входить различные фазы: диоксид титана различных модификаций и его соединения с модифицируемыми элементами. На основании справочных данных [176] удельные веса компонентов приняты, г/см<sup>3</sup>: аморфного продукта – 2,6, анатаза – 3,9, рутила – 4,23. Термический анализ ФК проводили на приборе NETZSCH STA 409 PC / PG (Selb, Германия) в атмосфере аргона при скорости нагрева 10 °С в минуту. ИК-спектрометрический анализ образцов проводили на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700.

Морфологию поверхности исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBU (Чехия). Элементный состав фаз и элементные карты определяли на порошках, покрытых золотом, методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с помощью микроанализатора X-act (фирма «Oxford Instruments Analytical», Великобритания). Как стандарт использовали кобальт. Условия РСМА: видимое поле – 100 мкм, ускоряющее напряжение – 20 кВ, интенсивность пучка – 16, рабочее расстояние – 15 мм.

Диффузные спектры отражения были получены на спектрофотометре Shimadzu UV-2450, оснащённом интегрирующей сферой ISR-2200. В качестве стандарта со 100 %-ным отражением был использован сульфат бария.

Для непрямозонных полупроводников (к которым относится большинство оксидных порошков, например  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) оптическое поглощение в краевой области следует закону Тауца [177].

Ширину запрещённой зоны полученных ФК рассчитывали исходя из закона Тауца [177]:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (2.2),$$

где  $\alpha$  – коэффициент поглощения ( $\text{см}^{-1}$ );  $h\nu$  – энергия фотона (эВ);  $E_g$  – ширина запрещённой зоны (оптическая, эВ);  $A$  – константа, характерная для материала;  $n$  – показатель, определяющий тип оптического перехода:  $n = 2$  для непрямых разрешённых переходов (наиболее распространённый случай для порошков),  $n = 1/2$  для прямых разрешённых переходов.

Для порошков или мутных суспензий невозможно напрямую измерить коэффициент поглощения ( $\alpha$ ) из-за сильного рассеяния света, поэтому прибегают к перерасчёту диффузионного отражения в поглощение с помощью функции Кубелки-Мунка. Функция  $F(R_\infty)$  является пропорциональной заменой коэффициента поглощения ( $F(R_\infty) \propto \alpha$ ).

Пересчёт диффузного отражения в поглощение произведён по формуле Кубелки-Мунка [178]:

$$F(R_\infty) = (1 - R_\infty)^2 / (2R_\infty) \quad (2.3),$$

где  $F(R_{\infty})$  – функция Кубелки-Мунка;  $R_{\infty}$  – коэффициент диффузного отражения образца относительно стандарта (например,  $\text{BaSO}_4$  или Spectralon), полученный из спектрофотометра с интегральной сферой.

Далее значения функции  $F(R_{\infty})$  подставляют вместо  $\alpha$  в формулу (2.2) и получают формулу закона Тауца вида:

$$(F(R_{\infty}) \cdot h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (2.4),$$

Строится график в координатах:  $(F(R_{\infty}) \cdot h\nu)^{1/n}$  по оси ординат и  $h\nu$  по оси абсцисс.  $E_g$  находится экстраполяцией линейного (восходящего) участка кривой на графике до пересечения с осью X (где  $Y = 0$ ). Абсцисса (значение X) точки пересечения и есть значение  $E_g$ .

Адсорбционные свойства образцов изучали по степени обесцвечивания органических красителей – ферроина, метиленового синего и анилина. Для изучения адсорбции навеску фотокатализатора массой 0,1 г помещали в стеклянную колбу ёмкостью 250 мл с 50 мл раствора красителя. Суспензию, находящуюся в полной изоляции от освещения, выдерживали 2 часа при встряхивании на перемешивающем устройстве – шейкере орбитальном LOIP LS-110 (ЛАБ-ПУ-01) (АО «LOIP», Россия). Центрифугировали суспензию в течение 15 минут (6000 об/мин) для отделения осадка и определяли остаточную концентрацию красителя в полученном растворе. Применение фильтрации для отделения раствора невозможно из-за значительных потерь красителей на фильтровальной бумаге [179]. Концентрацию красителя определяли по изменению оптической плотности на спектрофотометре СФ-56. Величину адсорбции ( $A$ , мг/г) определяли по количеству сорбированного фотокатализатором красителя, отнесённого к единице массы порошка, и рассчитывали её по формуле:

$$A = [(C_n - C_k)] \cdot V / m \quad (2.5),$$

где  $A$  – адсорбция, мг/г;  $C_n$  – начальная концентрация красителя в растворе, мг/л;  $C_k$  – конечная концентрация красителя в растворе, мг/л;  $V$  – объём раствора, л;  $m$  – масса навески исследуемого порошка, г.

ФКА изучали в водных суспензиях. Навеску образца массой 0,1 г помещали в колбу с 50 мл раствора красителя (100 мг/л для ферроина и анилина, 50 мг/л для метиленового синего). Облучали видимым светом (лампа накаливания 100 Вт) в течение 2 часов, перемешивая на устройстве ЛАБ-ПУ-01. Световой поток оценивали с помощью люксметра-УФ-радиометра «ТКА-ПКМ» (06) (АО «ЭКСИС», Россия). Значение освещенности 3400 лк. Образцами сравнения служили промышленный  $TiO_2$  фирмы Degussa (P25) и чистый  $TiO_2$ , синтезированный в лаборатории. Центрифугировали раствор в течение 15 минут для отделения осадка при 6000 об/мин. Декантировали раствор и по степени обесцвечивания измеряли концентрацию красителя на спектрофотометре СФ-56. Степень ФКА рассчитывали по формуле:

$$E = [(C_n - C_k) / C_n] \cdot 100 \% \quad (2.6),$$

где E – ФКА образца, %;  $C_n$  – начальная концентрация красителя в растворе, мг/л;  $C_k$  – конечная концентрация красителя в растворе, мг/л.

Эффективность фотокаталитической инактивации микрофлоры в присутствии фотокатализаторов оценивали по степени ингибирования роста клеток рода *Pseudomonas*, *Micrococcus* и *Bacillus* при облучении бактериальной суспензии, содержащей ФК, видимым светом ( $\lambda > 400$  нм). Эксперименты вели при комнатной температуре. Навеску ФК (от 2 до 25 мг/мл) помещали в стеклянную пробирку, содержащую 19 мл физраствора, затем вносили 1 мл бактериальной суспензии. Пробирку плотно закрывали крышкой, закрепляли на перемешивающем устройстве – шейкере орбитальном LOIP LS-110 (ЛАБ-ПУ-01) (АО «LOIP», Россия) и выдерживали на свету или в темноте в течение определенного времени (от 5 минут до 48 часов). Частота вращения составляла 200 об/мин. Контрольные эксперименты проводили со светом, но в отсутствие ФК. рН суспензий составлял 6,8-7. В качестве источника искусственного освещения использовали лампы накаливания (100 Вт), светодиодные лампы (18 Вт), источником естественного освещения выступал солнечный свет, проходящий через окно из стекла. Освещённость (параметр, измеряемый в видимой области спектра 380-760 нм)

в ходе экспериментов контролировали с применением люксметра «ТКА-ПКМ» (06) (АО «ЭКСИС», Россия), величину освещённости (е) варьировали от 0 до 14500 лк. В ряде случаев перед изучением фотокаталитического ингибирования роста бактериальных клеток фотокатализатор, помещённый в физраствор, гомогенизировали в течение 3 минут ультразвуком с использованием ультразвукового аппарата серии «Алёна» УЗТА-0.1/28-0 («ULSONIC», Россия) при мощности 30 Вт. Изменение численности бактерий после контакта с ФК и облучения светом фиксировали с помощью посева бактериальной суспензии на плотную питательную среду – мясопептонный агар в чашках Петри. Посев проводили через определенные промежутки времени. Колонии бактерий подсчитывали после инкубации при 27 °С в течение 72 часов по методике, описанной в работе [180]:

$$N = MP / V \quad (2.7),$$

где N – КОЕ в 1 мл исходного инокулята; P – разведение, из которого сделан высев,  $P = 10^n$ , где 10 – коэффициент разведения, n – порядковый номер разведения; M – среднее количество КОЕ, выросших на чашке Петри в разведении P; V – объём инокулята, взятого для посева в чашку Петри из разведения P.

Антибактериальную активность (АА) ФК рассчитывали по формуле [181]:

$$AA = \lg (c / a) \quad (2.8),$$

где АА – антибактериальная активность; c – исходная численность бактериальных клеток, КОЕ/мл; a – численность бактериальных клеток после контакта с ФК, КОЕ/мл.

### 3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Исследованы особенности фазовых превращений, изменений текстуры и морфологии, происходящих при термической обработке синтезированных материалов на основе гидроксида титана. На рисунках 3.1-3.22 и в таблицах 3.1-3.4 суммированы экспериментальные данные о содержании основных компонентов и примесных ионов (С, мас. %), изменении фазового состава, удельной поверхности ( $S$ , м<sup>2</sup>/г), средней крупности частиц ( $d$ , нм) в зависимости от условий термообработки ( $T$ , °С) и содержания модификатора (мас. %) в синтезированных образцах фотокаталитических материалов на основе диоксида титана. Приведены ИК-спектры синтезированных образцов (рисунки 3.6, 3.13, 3.22). Диффузные спектры отражения и поглощения, а также зависимости Тауца и значения  $E_g$ , рассчитанные по ним, приведены на рисунке 3.23 и в таблице 3.5.

В ходе синтеза модифицированного  $TiO_2$  методом соосаждения при совместном гидролизе солей титана и модификаторов формируются аморфные прекурсоры (оксигидроксиды), которые при последующей термообработке трансформируются в кристаллические фазы диоксида титана и оксиды/титанаты модифицирующих элементов. Данные, представленные на рисунках 3.1-3.22, демонстрируют динамику фазовых изменений в системах, модифицированных W, Mo, Mn и V. Установлено, что во всех случаях процесс термообработки сопровождается схожими стадиями. Дегидратация и удаление летучих примесей (воды, аммиака, хлорид- и сульфат-иона) завершаются до 400 °С. При дальнейшем повышении температуры происходит кристаллизация анатаза с последующим плавным переходом в рутил. При высокой концентрации модификатора образовывается дополнительная фаза оксида и/или титаната введённого в процессе модифицирования компонента.

Из рисунков 3.1-3.22 видно, что введение модификаторов не только замедляет переход анатаза в рутил, но и способствует образованию композитных структур, включающих фазы добавок.

### 3.1 W-модифицированный диоксид титана

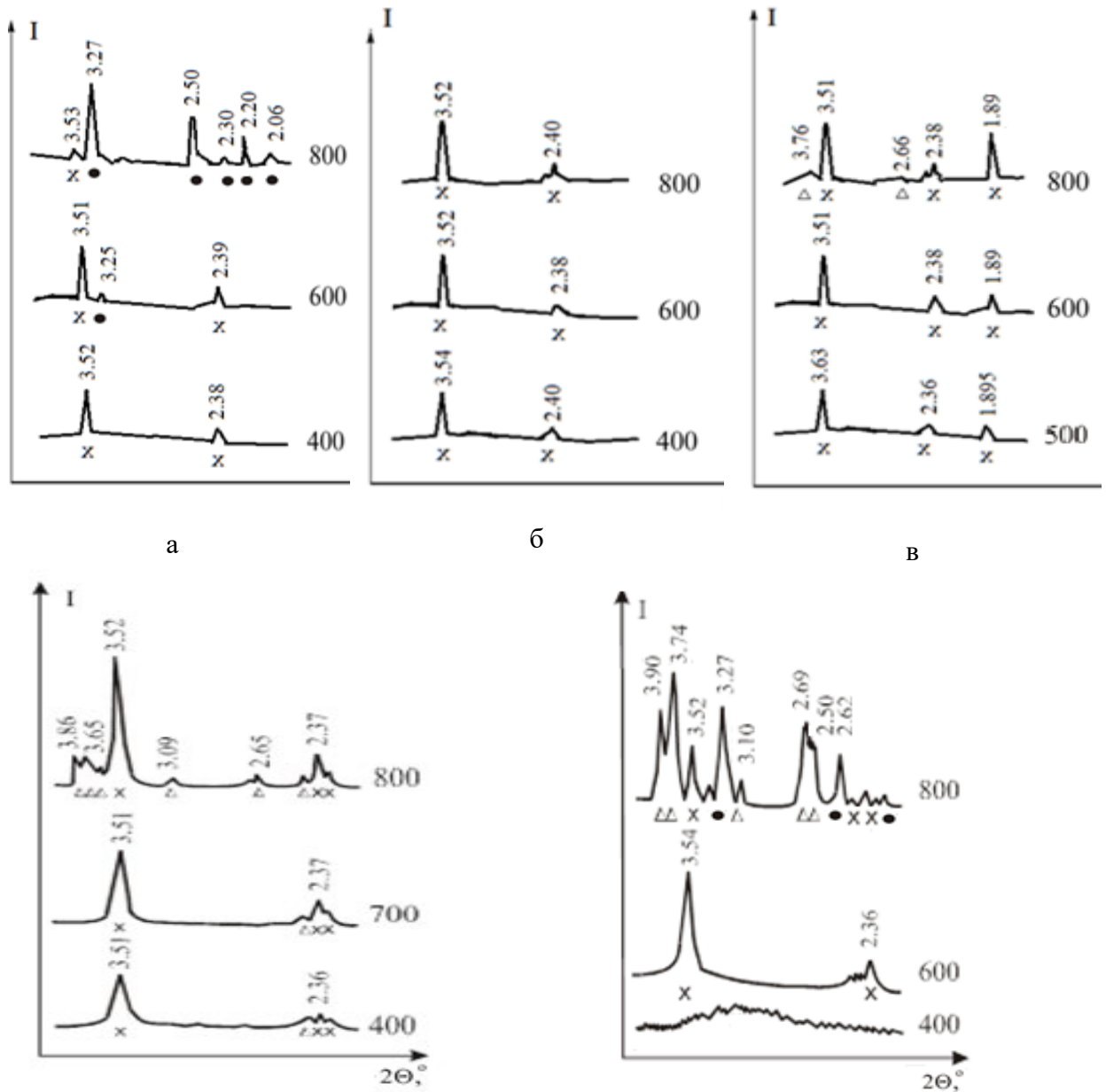
Как следует из данных, представленных на рисунке 3.1 и таблице 3.1, W-модифицированные осадки на основе  $\text{TiO}_2$  сохраняют аморфное состояние вплоть до температур 400-500 °С. Согласно результатам РФА, первый фазовый переход во всех исследованных образцах связан с образованием метастабильной анатазной модификации диоксида титана. При этом повышение концентрации вольфрама в системе приводит к значительному росту температуры начала кристаллизации анатаза: от 300 °С для образцов с низким содержанием W до 600 °С для высокомодифицированных материалов.

Таким образом, температурный порог кристаллизации анатаза коррелирует с содержанием W. Вольфрам увеличивает температуру образования анатаза, замедляя процессы упорядочивания кристаллической решётки  $\text{TiO}_2$ .

Преобразование анатаза в рутил при нагревании происходит постепенно в широком температурном диапазоне и сильно зависит от концентрации вольфрама в модифицированном  $\text{TiO}_2$ . При увеличении содержания W от 0 до 20 мас. % температура фазового перехода возрастает с 600 до 900 °С. Однако дальнейшее повышение доли вольфрама вызывает обратный эффект – снижение температуры образования рутила. Кристаллическая фаза  $\text{WO}_3$ , согласно таблице 3.1, формируется только при нагреве до 800 °С и содержании  $W \geq 10$  мас. %.

Согласно исследованиям [182, 183], вольфрам интегрируется в структуру  $\text{TiO}_2$ , образуя гидратированные шпинели типа  $\text{TiO}_2 \cdot \text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Эти соединения теряют воду при 25-340 °С и сохраняют аморфное состояние до 600 °С, что согласуется с данными работы [155]. Внедрение ионов  $W^{6+}$  в решётку  $\text{TiO}_2$  приводит к её дестабилизации: на рентгенограммах (рисунок

3.1) наблюдается уширение пиков и появление признаков, характерных для  $WO_3$ . В определённых температурных условиях в системе могут сосуществовать три фазы – анатаз, рутил и оксид вольфрама.



а

б

в

г

д

Рисунок 3.1 – Дифрактограммы W-модифицированного  $TiO_2$  в зависимости от температуры термообработки и содержания W, мас. %: а – 0; б – 5; в – 10; г – 20; д – 30. Фазы: х – анатаз; • – рутил; Δ – оксид вольфрама ( $WO_3$ )

Таблица 3.1 – Фазовый состав и физико-химические свойства W-модифицированных образцов диоксида титана

Образец	t, °C	C, мас. %				РФА	S, м <sup>2</sup> /г	d, нм
		TiO <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	W <sup>6+</sup>			
80-W-0	80	79,8	1,06	2,84	-	ам	270,0	8,54
300-W-0	300	-	-	-	-	ам	258,8	8,9
400-W-0	400	98,5	0,06	0,42	-	а	155,4	9,90
500-W-0	500	-	-	-	-	а	52,4	29,4
600-W-0	600	99,8	н/о	0,02	-	а	34,2	45,0
800-W-0	800	-	-	-	-	а, р	2,95	484,3
P25	-	-	н/о	0	0	а, р	48,4	29,5
80-W-5	80	75,0	-	3,59	3,97	ам	308,1	5,0
300-W-5	300	-	-	0,52	-	ам	206,2	7,5
400-W-5	400	93,7	н/о	0,20	4,95	а, ам	117,5	15,8
500-W-5	500	-	-	0,03	-	а	68,6	22,6
600-W-5	600	93,7	-	н/о	4,98	а	63,3	24,3
800-W-5	800	93,7	-	-	4,98	а, WO <sub>3</sub>	17,9	69,0
80-W-10	80	-	-	3,98	8,68	ам	214,7	7,2
300-W-10	300	-	-	0,48	-	ам	162,2	14,2
400-W-10	400	88,1	н/о	0,18	9,18	ам	150,3	15,4
500-W-10	500	-	-	0,02	-	а, ам	69,8	22,0
600-W-10	600	87,7	-	н/о	9,7	а	60,4	25,5
800-W-10	800	87,9	-	-	9,6	а, WO <sub>3</sub>	25,0	44,3
80-W-20	80	-	-	3,61	16,9	ам	297,6	7,8
300-W-20	300	-	-	0,42	17,4	ам	237,3	9,7
400-W-20	400	76,7	н/о	0,16	18,5	а	148,4	10,4
500-W-20	500	-	-	0,01	-	а	-	-
600-W-20	600	-	-	н/о	19,1	а	47,3	32,5
800-W-20	800	76,8	-	-	18,4	а, WO <sub>3</sub>	15,8	51,1
80-W-30	80	-	-	3,29	-	ам	208	-
300-W-30	300	-	-	0,38	-	ам	-	-
400-W-30	400	65,4	н/о	0,16	27,4	ам	112,6	20,5
500-W-30	500	-	-	0,01	-	-	-	-
600-W-30	600	62,5	-	н/о	29,8	а, ам	60,2	30,7
800-W-30	800	62,7	-	-	29,6	а, р, WO <sub>3</sub>	6,4	96,7

Примечание: ам – рентгеноаморфная; а – анатаз; р – рутил, н/о – не обнаружено; «-» – не определяли

При переходе из аморфного состояния в кристаллические фазы (анатаз и рутил) удельная поверхность порошков плавно уменьшается (таблица 3.1), что связано с ростом размера частиц. Тем не менее, даже после обработки при 400-800 °C модифицированные образцы сохраняют высокую удельную поверхность (рисунок 3.2), что положительно влияет на их ФКА.

Вольфрам замедляет кристаллизацию  $\text{TiO}_2$ , повышая температурный порог фазовых переходов. Образование  $\text{WO}_3$  ограничено высокими температурами и концентрациями W. Дестабилизация решётки  $\text{TiO}_2$  под действием W подтверждается рентгеноструктурным анализом. Высокая удельная поверхность материалов сохраняется даже после термообработки, обеспечивая потенциал для применения в фотокатализе.

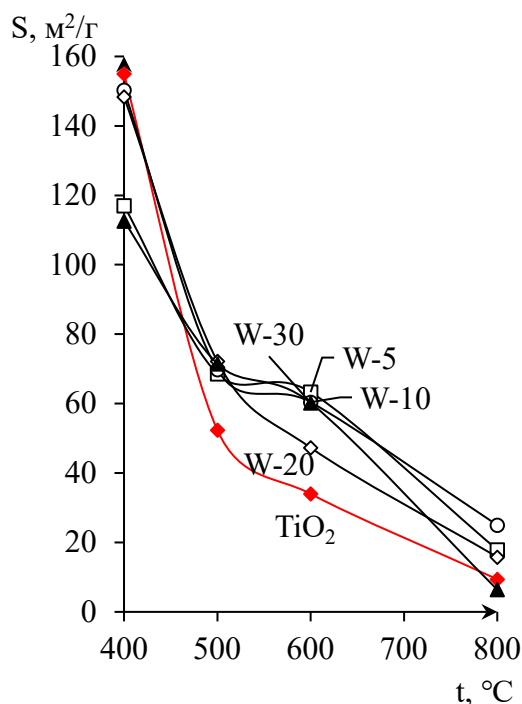


Рисунок 3.2 – Зависимость удельной поверхности синтезированных образцов от температуры термообработки и степени модифицирования W (мас. %): W-5 – 5; W-10 – 10; W-20 – 20; W-30 – 30

Термограммы W-модифицированного  $\text{TiO}_2$  демонстрируют те же характерные термические эффекты, что и для немодифицированного диоксида титана: эндотермический пик дегидратации и экзотермический пик кристаллизации анатаза (рисунок 3.3). Однако введение ионов  $\text{W}^{6+}$  влияет на структуру материала, что проявляется в изменении интенсивности, ширины пиков и температурных параметров, особенно при содержании вольфрама  $\geq 10$  мас. %.

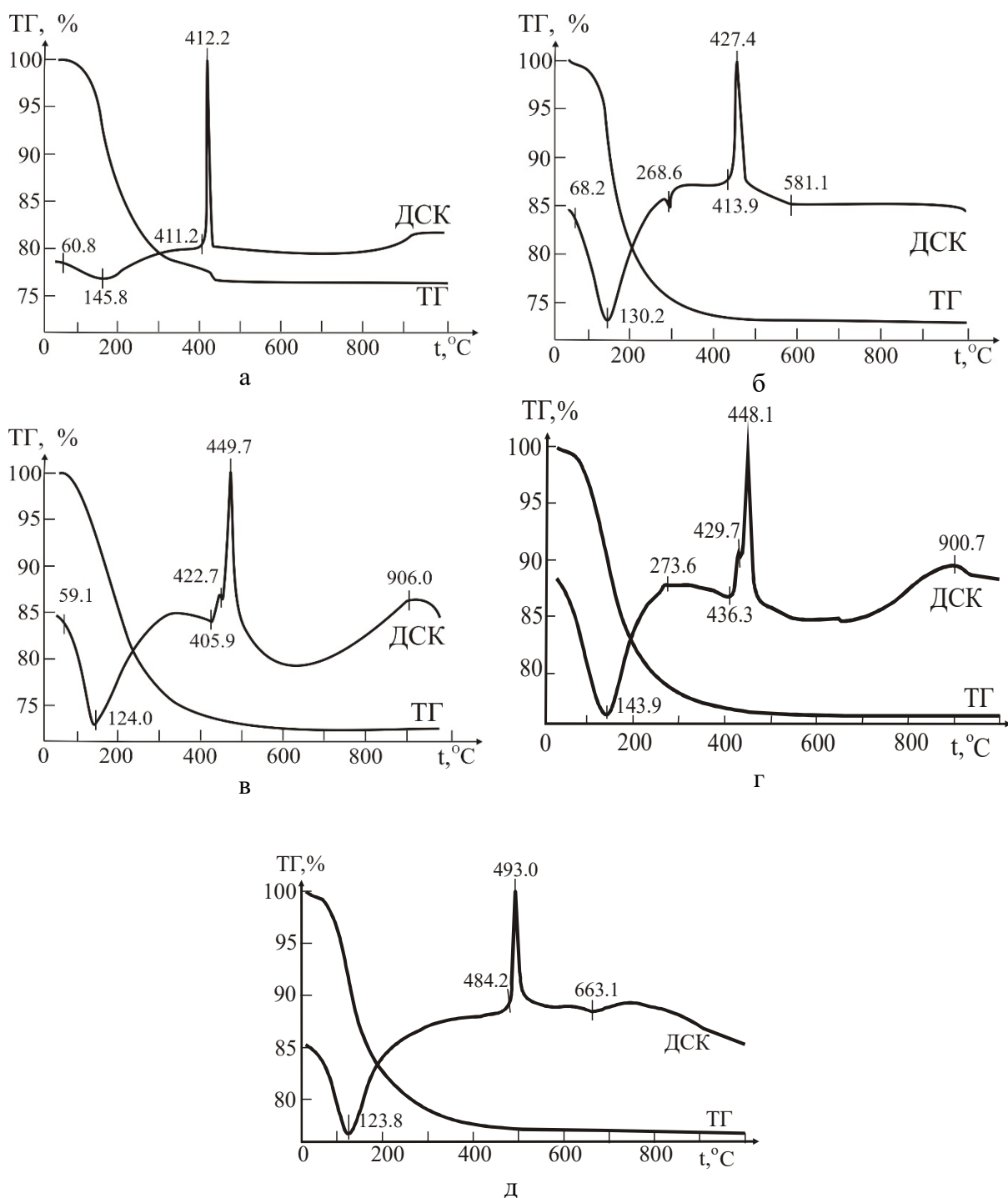


Рисунок 3.3 – Термограммы порошков W-модифицированного TiO<sub>2</sub> в зависимости от степени модифицирования. Содержание W в TiO<sub>2</sub>, мас. %: а – 0; б – 5; в – 10; г – 20; д – 30

Для чистого TiO<sub>2</sub> эндотермический пик удаления воды и летучих примесей наблюдается при 145,8 °С. В модифицированных образцах аналогичный процесс протекает в диапазоне 60-350 °С с максимумами пиков от 123,8 до 145,8 °С. Согласно данным [184, 185], гидроксид титана теряет

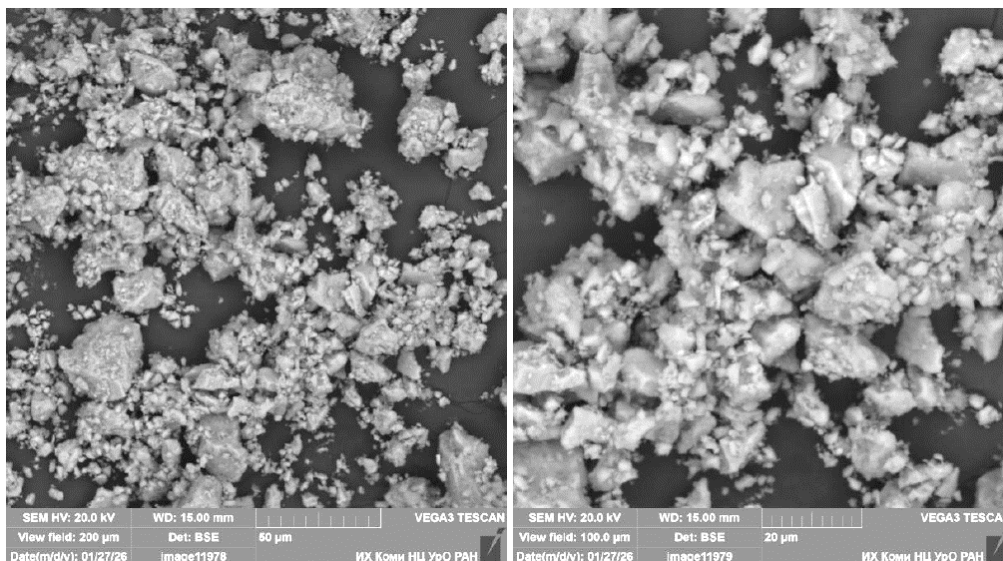
адсорбированную воду уже при 77 °С. Полная дегидратация завершается к 400 °С (потеря массы ~ 25 %), что подтверждается химическим анализом и РФА (таблица 3.1).

Экзотермический пик кристаллизации анатаза для чистого  $\text{TiO}_2$  фиксируется при 412,2 °С. С ростом содержания W до 30 мас. % температура этого пика смещается до 493,0 °С, что указывает на замедление кристаллизации из-за стабилизирующего действия вольфрама.

При концентрации  $W > 10$  мас. % наблюдается значительное смещение экзопиков в область высоких температур (рисунок 3.3). Вольфрам, внедряясь в структуру  $\text{TiO}_2$ , изменяет её термодинамическую стабильность, что отражается на кинетике фазовых переходов.

W-модифицирование  $\text{TiO}_2$  увеличивает температурный порог кристаллизации анатаза, демонстрируя зависимость от концентрации добавки. Термическая стабильность модифицированных образцов подтверждается сохранением структурных характеристик даже при высоких температурах обработки.

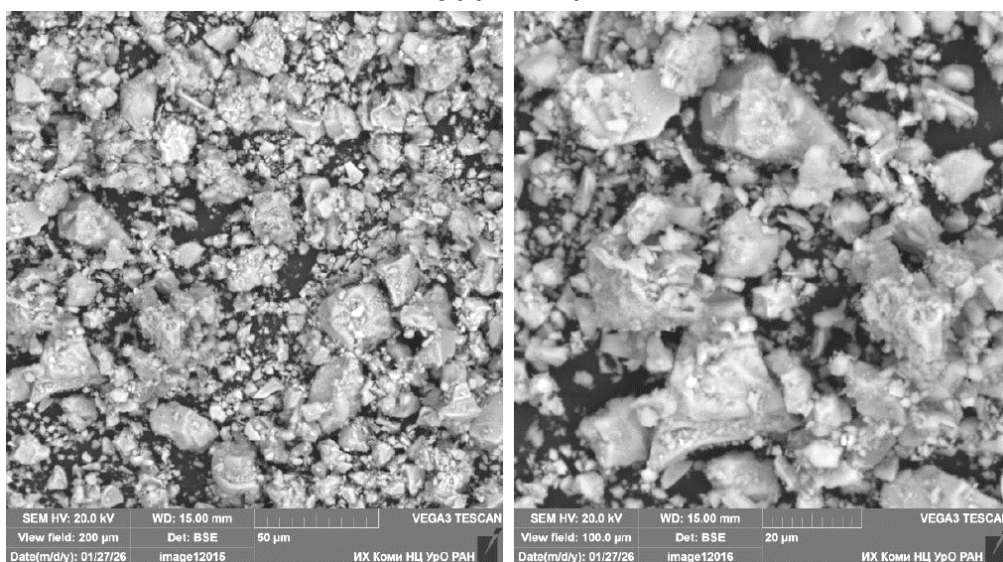
На СЭМ-изображениях (рисунок 3.4) порошков немодифицированного и модифицированного вольфрамом диоксида титана, сформированных при температуре 600 °С, видно, что они представляют собой агломераты полидисперсных частиц с широким диапазоном размеров. Существенных различий в морфологии немодифицированных и модифицированных образцов не выявлено. Агломераты преимущественно бесформенные (рисунок 3.4).

600-TiO<sub>2</sub>

50 мкм

20 мкм

## 600-W-20



50 мкм

20 мкм

Рисунок 3.4 – Микрофотографии немодифицированного (образец 600-TiO<sub>2</sub>) и модифицированного W (образец 600-W-20) диоксида титана, полученного гидролизом сульфата титанила и прокалённого при 600 °С

Изотермы сорбции для образцов TiO<sub>2</sub>, модифицированного W, имеют адсорбционно-десорбционные кривые S-образной формы с ярко выраженными гистерезисными петлями (рисунок 3.5), наблюдаемые как для рентгеноаморфных, так и для образцов со сформированной кристаллической

структурой. Согласно классификации ИЮПАК [175], данные порошки являются мезопористыми, средний диаметр пор – порядка 15 нм.

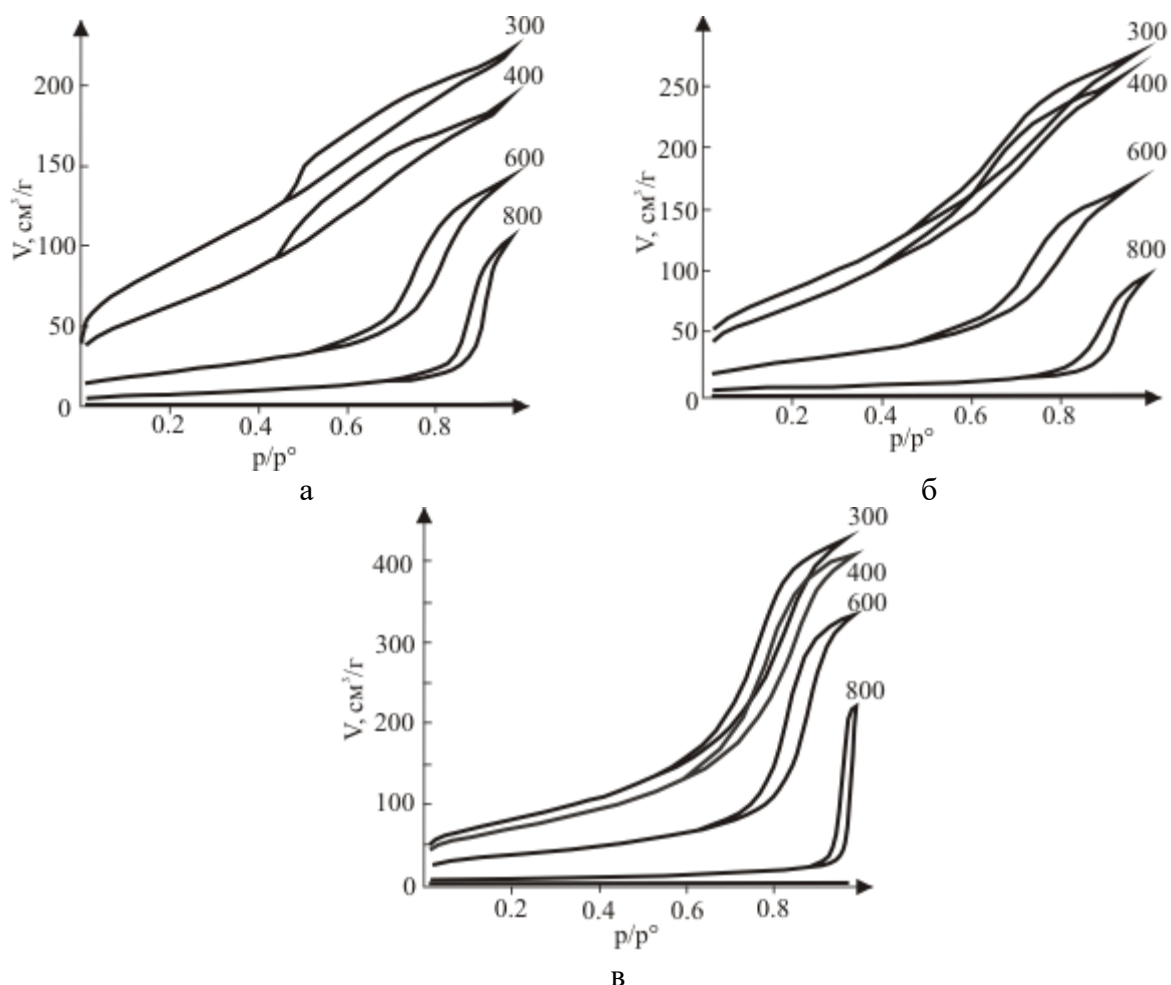


Рисунок 3.5 – Изотермы сорбции для W-модифицированных образцов диоксида титана, содержащих W, мас. %: а – 5, б – 10, в – 20, прокалённых при различных температурах (цифры на кривых, °С)

Данные, полученные методом РСМА, показывают изоструктурное замещение атомов Ti модифицирующей добавкой W, представленное на элементных картах образца (рисунок 3.6). Вольфрам равномерно распределён в идиоморфных изометрических частицах диоксида титана, что изображено на снимках картирования образцов, и не образует отдельных фаз, что также подтверждается данными РФА (см. таблицу 3.1).

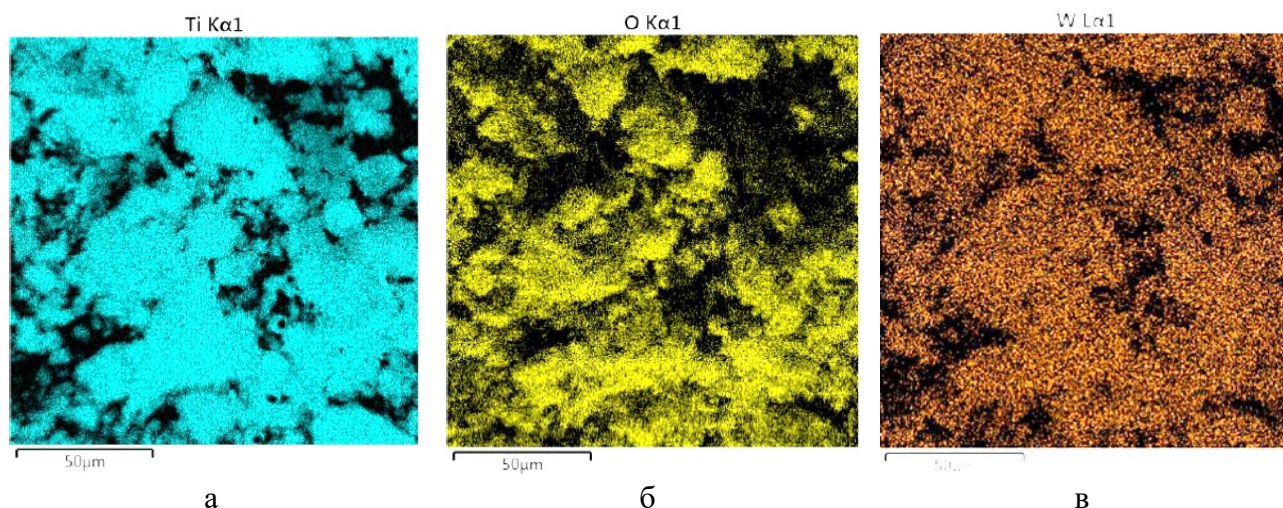


Рисунок 3.6 – Результаты СЭМ-РСМА образца 600-W-20: а – картирование по титану; б – картирование по кислороду; в – картирование по вольфраму

ИК-спектры как модифицированных вольфрамом образцов диоксида титана, так и немодифицированных образцов схожего генезиса (рисунок 3.7), просушенных при 80 °С, характеризуются широкой полосой поглощения в диапазоне ( $3800-2600\text{ см}^{-1}$ ), отвечающей валентным колебаниям  $\nu$  (ОН) гидроксогрупп на поверхности диоксида титана. В этом частотном диапазоне зафиксированы максимумы при  $3402$  и  $3146\text{ см}^{-1}$  с интенсивностью 34 и 32 % соответственно. Диапазон средних частот характеризуется хорошо разрешёнными полосами с максимумами  $1626$  и  $1404\text{ см}^{-1}$  интенсивностью 55 и 46-50 % соответственно, отвечающими деформационным колебаниям  $\delta$  (НОН) адсорбированной воды и колебаниям О-Н в связанных гидроксильных группах. Линия  $1404\text{ см}^{-1}$  также может указывать на примеси карбонат-ионов ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), которые могли образоваться при взаимодействии щелочного раствора с  $\text{CO}_2$  воздуха, так как для карбонатов характерны сильные полосы в области  $1450-1400\text{ см}^{-1}$  [186, 187].

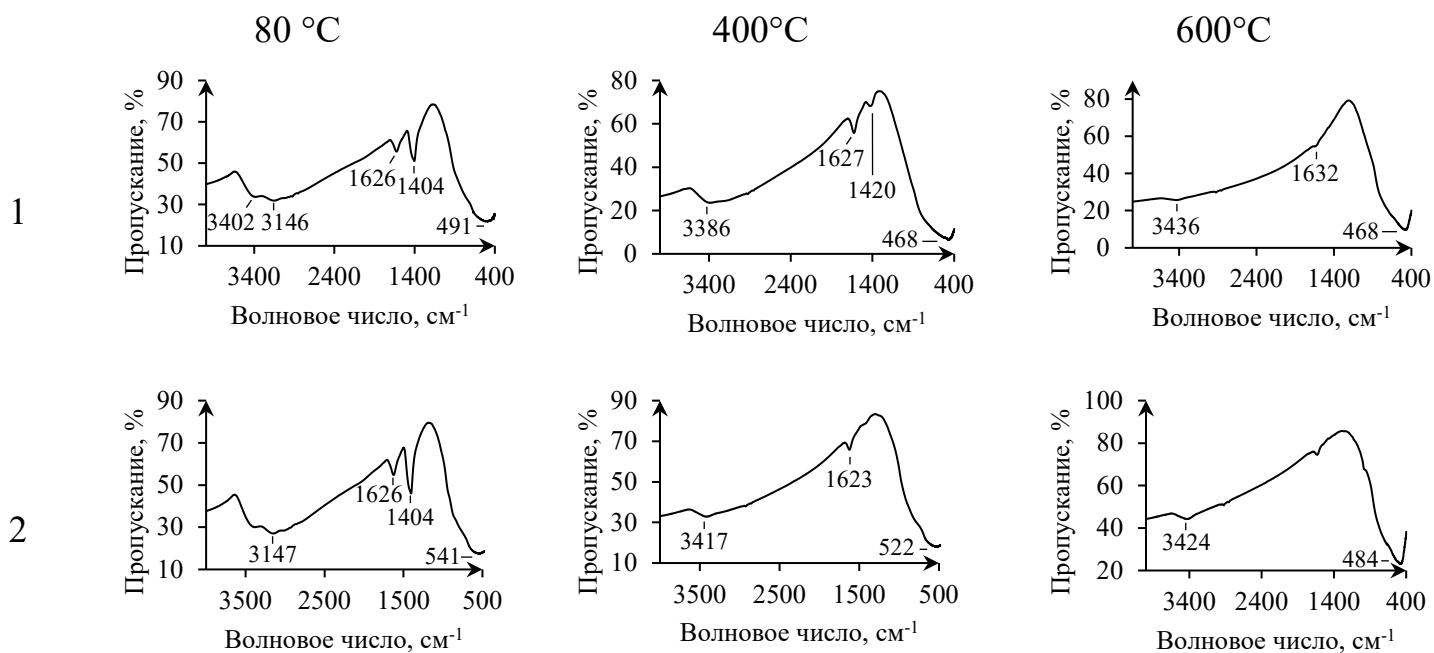


Рисунок 3.7 – ИК-спектры немодифицированного и модифицированного 20 мас. % W диоксида титана при различных температурах. 1 –  $\text{TiO}_2$ , 2 –  $\text{TiO}_2\text{-W-20}$

В ИК-спектрах исследуемых образцов зафиксированы деформационные колебания  $\delta$  (Ti-O-Ti) с максимумами от 491 до 468 (для образцов  $\text{TiO}_2$ ) и от 541 до 484 (для образцов W-20)  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающими валентным колебаниям  $\nu$  (TiO). Смещения максимума пиков в область 550-484  $\text{cm}^{-1}$  также могут указывать на наличие более связанных структур или присутствие вольфрама, так как из-за вхождения W в решётку  $\text{TiO}_2$  меняется длина и энергия связей. Линии поглощения в области 3800-2600  $\text{cm}^{-1}$  с увеличением температуры термообработки от 80 до 600 °C сглаживаются с сохранением максимумов в промежутке 3424-3400  $\text{cm}^{-1}$ , та же картина наблюдается с линией 1625  $\text{cm}^{-1}$ . Линия 1404  $\text{cm}^{-1}$  исчезает уже при 400 °C, что, по-видимому, связано с отгонкой карбонатных групп.

### 3.2 Мо-модифицированный диоксид титана

Согласно данным РФА (рисунок 3.8, таблица 3.2), осадки, полученные в процессе гидролиза, сохраняют аморфность вплоть до 300 °C.

Введение молибдена в  $\text{TiO}_2$  в диапазоне 0,15-3,1 мас. % не влияет на температурный порог кристаллизации анатаза, которая завершается к 450-500 °С. Фазовый переход анатаз → рутил во всех случаях начинается при 800 °С (рисунок 3.8, таблица 3.2), однако с ростом концентрации Мо доля анатаза в образцах, прокалённых при 800 °С, увеличивается (рисунок 3.9). Например, при содержании 3,1 мас. % Мо количество не перешедшего в рутил анатаза в 2,5 раза выше, чем при 0,15 мас. % Мо. Это свидетельствует о смещении фазового перехода в высокотемпературную область и потенциально сохраняет высокую ФКА материалов даже после высокотемпературной регенерации («выжигания» органических отложений).

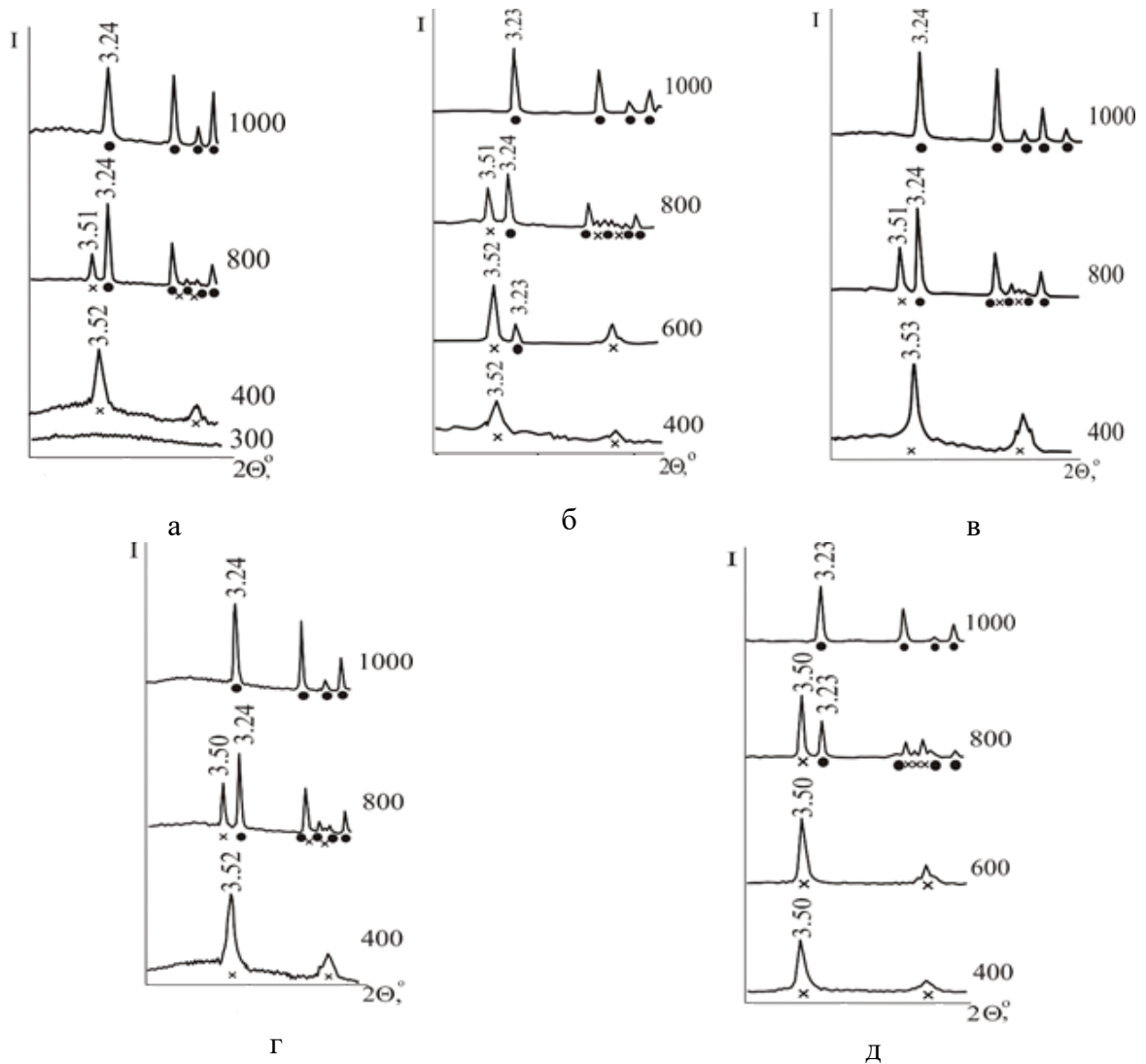


Рисунок 3.8 – Дифрактограммы Мо-модифицированного  $\text{TiO}_2$  в зависимости от температуры термообработки (цифры у кривых, °С) и содержания Мо, мас. %: а – 0,15; б – 0,3; в – 0,8; г – 1,3; д – 3,1. Фазы: х – анатаз, • – рутил

Отдельные фазы оксидов молибдена ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoO}_2$ ) методами РФА не обнаружены, что связано с ограниченной чувствительностью метода ( $\geq 5$  мас. %).

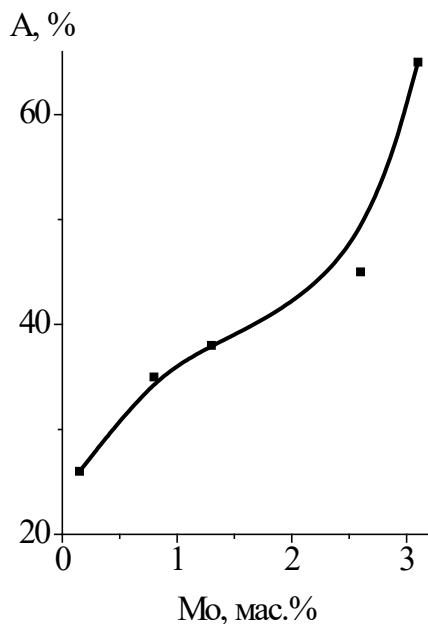


Рисунок 3.9 – Зависимость содержания анатаза (А, %) в образцах диоксида титана, прокалённых при 800 °С, от содержания молибдена

По аналогии с W-модифицированным  $\text{TiO}_2$  [155], предполагается, что  $\text{Mo}^{6+}$  (ионный радиус – 0,062 нм) внедряется в кристаллическую решётку  $\text{TiO}_2$  (ионный радиус  $\text{Ti}^{4+}$  – 0,068 нм [156]). Наличие Мо в структуре подтверждается серым оттенком прокалённых порошков (500-800 °С) и данными химического анализа.

Таблица 3.2 – Фазовый состав и физико-химические свойства Мо-модифицированных образцов диоксида титана

Образцы	t, °С	С, мас. %				РФА	S, м <sup>2</sup> /г	d, нм
		TiO <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Mo <sup>6+</sup>			
80-Mo-0	80	79,8	1,06	2,84	0	ам	270,0	8,54
300-Mo-0	300	-	-	-	0	ам	258,8	8,9
400-Mo-0	400	98,5	0,06	0,42	0	а	155,4	9,90
600-Mo-0	600	99,8	н/о	0,02	0	а	34,2	45,0
800-Mo-0	800	-	-	-	0	а, р	2,95	484,3
P25	-	-	н/о	0	0	а, р	48,4	29,5

Продолжение таблицы 3.2

Образцы	t, °C	C, мас. %				РФА	S, м <sup>2</sup> /г	d, нм
		TiO <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Mo <sup>6+</sup>			
80-Mo-0,15	80	-	<0,001	3,84	-	ам	394	5,9
300-Mo-0,15	300	-	-	-	-	ам	302	7,6
400-Mo-0,15	400	-	-	-	-	а	159	14,5
600-Mo-0,15	600	99,8	<0,001	0,072	0,15	-	29	53
800-Mo-0,15	800	-	-	-	-	а, р	6,3	227
80-Mo-0,3	80	-	<0,001	3,31	-	ам	326	7,1
300-Mo-0,3	300	-	-	-	-	ам	-	-
400-Mo-0,3	400	-	-	-	-	а	211	7,3
600-Mo-0,3	600	99,6	<0,001	0,078	0,3	а, р	15	103
800-Mo-0,3	800	-	-	-	-	а, р	8	179
80-Mo-0,8	80	-	<0,001	4,12	-	ам	285	8,1
300-Mo-0,8	300	-	-	-	-	ам	226	10,2
400-Mo-0,8	400	-	-	-	-	а	61	25
600-Mo-0,8	600	98,77	<0,001	0,064	0,8	а	17	90
800-Mo-0,8	800	-	-	-	-	а, р	5,7	257
80-Mo-1,3	80	-	<0,001	3,91	-	ам	132	17,5
300-Mo-1,3	300	-	-	-	-	ам	225	10,3
400-Mo-1,3	400	-	-	-	-	а	142	10,8
600-Mo-1,3	600	98,1	<0,001	0,05	1,3	а	15,7	91
800-Mo-1,3	800	-	-	-	-	а, р	7,7	186
80-Mo-2,6	80	-	-	-	-	ам	-	-
300-Mo-2,6	300	-	-	-	-	ам	-	-
400-Mo-2,6	400	-	-	-	-	а	-	-
600-Mo-2,6	600	96,1	-	-	2,6	а	-	-
800-Mo-2,6	800	-	-	-	-	а, р	-	-
80-Mo-3,1	80	-	-	-	-	ам	-	-
300-Mo-3,1	300	-	-	-	-	ам	190	12,1
400-Mo-3,1	400	-	-	-	-	а	148	10,4
600-Mo-3,1	600	95,4	-	-	3,1	а	35	55
800-Mo-3,1	800	-	-	-	-	а, р	8,3	238

Примечание: «-» – не определяли, н/о – не обнаружено, ам – рентгеноаморфная, а – анатаз, р – рутил

С повышением температуры обработки удельная поверхность порошков снижается (таблица 3.2, рисунок 3.10) из-за кристаллизации аморфной фазы в анатаз и рутил. Наибольшей удельной поверхностью обладают слабомодифицированные образцы (0,15-0,3 мас. % Mo), превосходя чистый TiO<sub>2</sub>. При содержании Mo ≥ 0,8 мас. % начальная удельная поверхность аморфных образцов ниже, но разница нивелируется после фазообразования при температурах >400 °C. В области температур термообработки 400-600 °C,

когда уже сформировалась фаза анатаза, а также начался переход анатаз-рутил, поверхность всех образцов сокращается со 160 до 15 м<sup>2</sup>/г, размер кристаллитов при этом всё ещё находится в наноразмерном диапазоне – 100-7,3 нм.

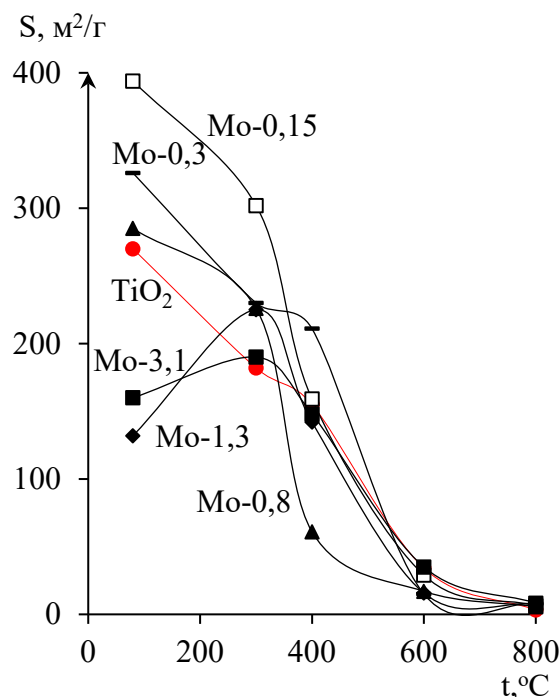


Рисунок 3.10 – Зависимость удельной поверхности ( $S$ , м<sup>2</sup>/г) TiO<sub>2</sub> и Mo-модифицированных порошков TiO<sub>2</sub> от термообработки ( $t$ , °C) и содержания Mo, мас. %: Mo-0,15 – 0,15; Mo-0,3 – 0,3; Mo-0,8 – 0,8; Mo-1,3 – 1,3; Mo-3,1 – 3,1

Молибден увеличивает температуру фазового перехода анатаз-рутил. Высокая удельная поверхность модифицированных образцов сохраняется в широком температурном диапазоне, что благоприятно для адсорбции и ФКА. Внедрение Mo<sup>6+</sup> в решётку TiO<sub>2</sub> не формирует отдельные оксидные фазы, но изменяет структурные и оптические свойства материала.

Исследование термических свойств воздушно-сухих продуктов гидролиза (рисунок 3.11) выявило ряд закономерностей. Все образцы демонстрируют эндотермический эффект в диапазоне 155,1-159,5 °C, связанный с удалением воды. Потеря массы у Mo-модифицированных

образцов (24-25 %) выше, чем у немодифицированного  $\text{TiO}_2$  (21 %), что обусловлено присутствием молибдена. Основу высушенных при 80 °C порошков составляет оксогидроксид титана  $\text{TiO}(\text{OH})_2$ . Потеря массы у чистого  $\text{TiO}_2$  и Мо-модифицированных образцов при повышении температуры сопровождается образованием и кристаллизацией  $\text{TiO}_2$  сначала анатазной, а затем – рутильной модификации [188-190].

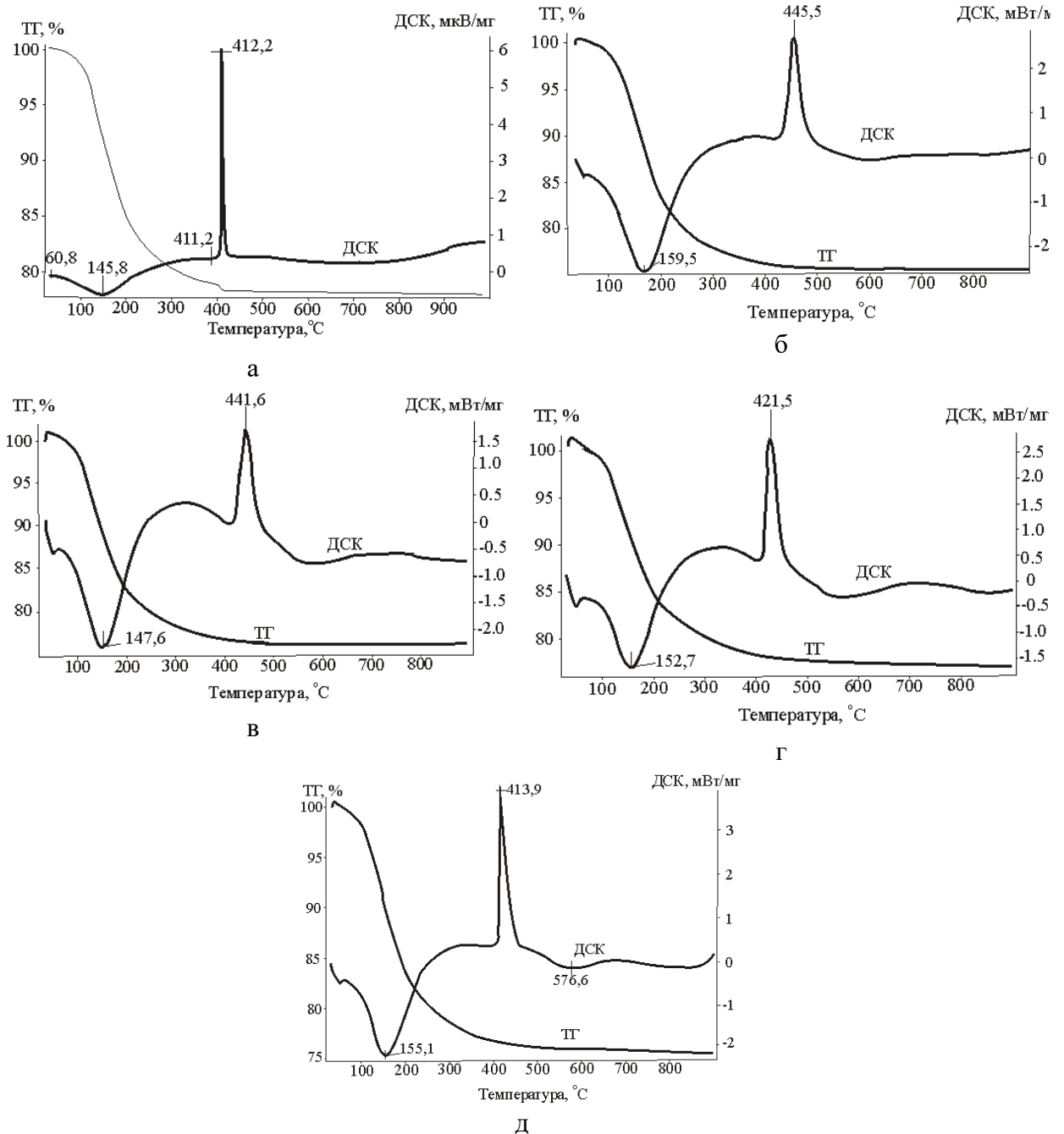
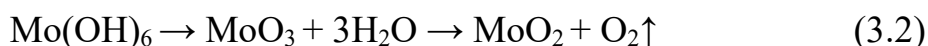


Рисунок 3.11 – Термограммы  $\text{TiO}_2$  и Мо-модифицированных образцов  $\text{TiO}_2$  в зависимости от содержания молибдена, мас. %: а – 0; б – 0,15; в – 0,3; г – 1,3; д – 2,6

Первый экзотермический эффект в диапазоне температур 412,2-445,5 °С соответствует кристаллизации анатаза (таблица 3.2). Температура кристаллизации зависит от содержания Мо, при 0,15 мас. % Мо наблюдается резкий рост до 445,5 °С, дальнейшее увеличение Мо (до 3,1 мас. %) приводит к снижению температуры кристаллизации до 413,9 °С. Фазовый переход анатаз-рутил протекает при температурах выше 600 °С без заметных экзотермических эффектов. На кривых ДСК наблюдается слабый эндотермический эффект (минимум при 576,6 °С для образца с 2,6 мас. % Мо), связанный, вероятно, с восстановлением  $\text{MoO}_3$  до  $\text{MoO}_2$  и выделением кислорода:



Последовательность превращений Мо в составе композита [181]:



Полученные данные подтверждают воздействие катионов молибдена [170, 191, 192] на расширение термического диапазона существования анатаза (таблица 3.2, рисунок 3.9). При 0,3 мас. % Мо образование рутила наряду с анатазом обнаруживается при 600 °С, в то время как в продукте с 2,6 мас. % Мо рутил обнаруживается только при температурах >800 °С (таблица 3.2).

Доля анатаза в образцах, прокалённых при 800 °С, увеличивается с повышением содержания Мо, что сохраняет их ФКА после высокотемпературной регенерации.

На СЭМ-изображениях порошков немодифицированного и модифицированного молибденом диоксида титана, прокалённых при температуре 600 °С, видно, что они представляют собой преимущественно бесформенные агломераты полидисперсных частиц с широким диапазоном размеров (рисунок 3.12). Модифицирование молибденом не оказывает существенного влияния на морфологию диоксида титана.

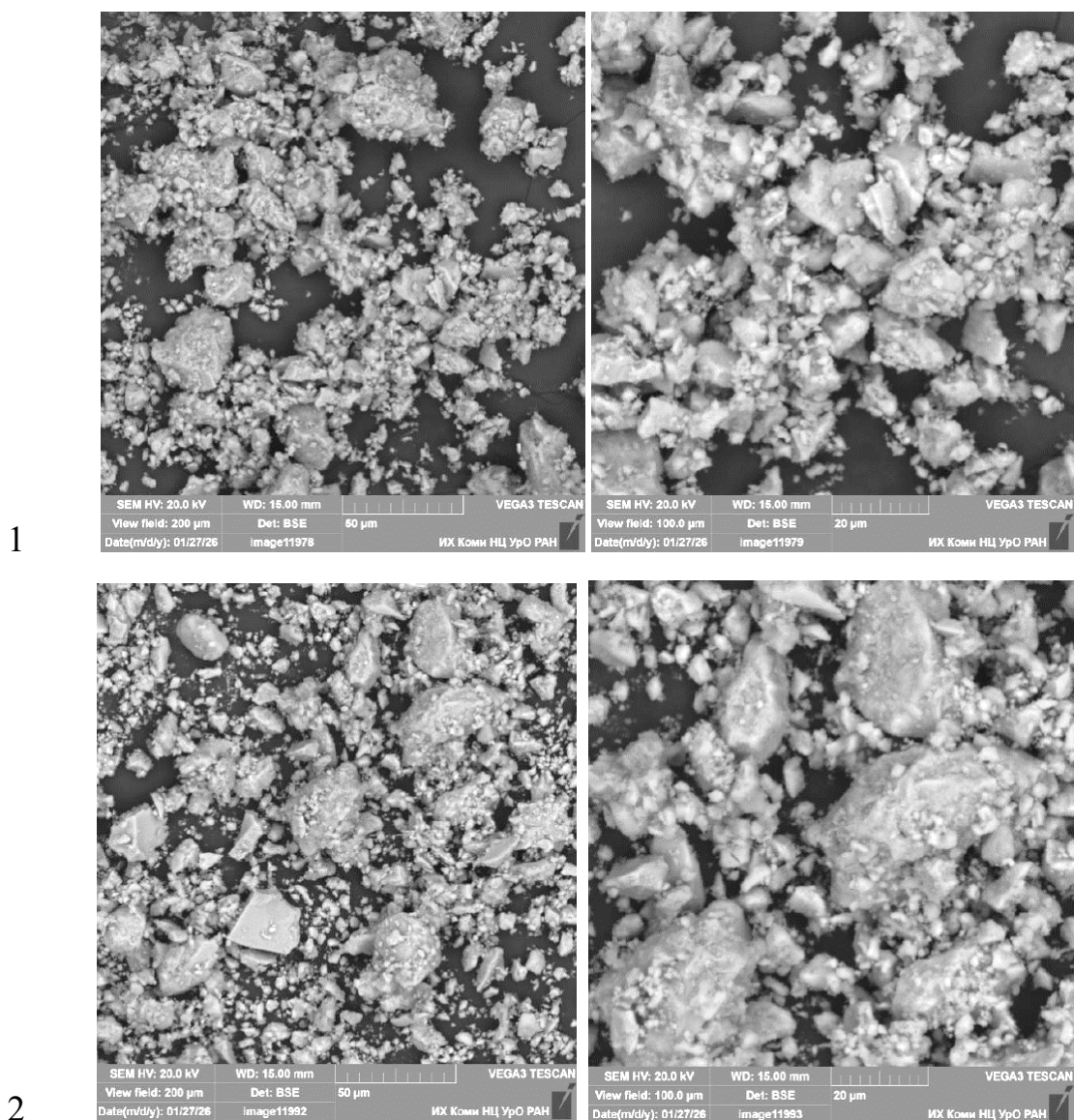


Рисунок 3.12 – Микрофотографии немодифицированного и модифицированного Мо диоксида титана, полученного гидролизом хлорида титана и прокалённого при 600 °С. 1 – 600-TiO<sub>2</sub>, 2 – 600-Mo-3,1

Изотермы сорбции (рисунок 3.13) как рентгеноаморфных, так и кристаллических образцов, полученных в интервале термообработки 20-500 °С, имеют абсорбционно-десорбционные кривые S-образной формы с хорошо выраженными гистерезисными петлями, что указывает по классификации ИЮПАК [175] на мезопористый характер полученных продуктов. Средний диаметр пор образцов – порядка 13 нм.

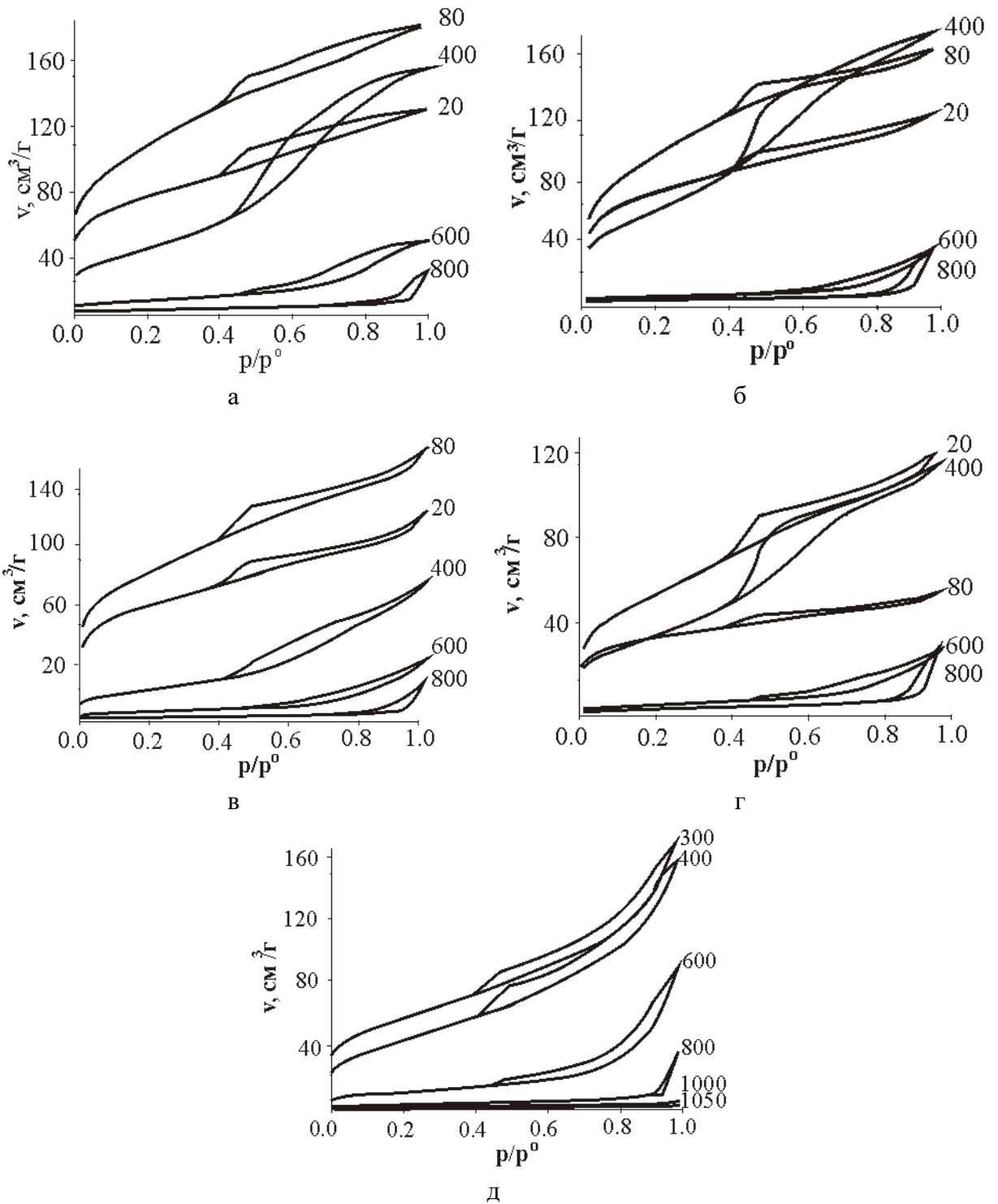


Рисунок 3.13 – Изотермы сорбции для Mo-модифицированных образцов диоксида титана, содержащих Mo, мас. %: а – 0,15, б – 0,3, в – 0,8, г – 1,3, д – 3,1, прокалённых при различных температурах (цифры на кривых, °С)

Гистерезисные петли имеют пологие десорбционные ветви, которые снижаются до соединения с изотермами адсорбции при относительном

давлении  $p/p^0=0,4-1,0$ . С повышением температуры термообработки объём сорбированного азота сокращается. Сорбционные кривые композитов, прокалённых при температурах 800 °С и выше, не имеют гистерезиса.

Данные, полученные методом РСМА, показывают изоструктурное замещение атомов Ti модифицирующей добавкой Mo, представленное на элементных картах образца (рисунок 3.14). Молибден равномерно распределён в идиоморфных изометрических частицах диоксида титана, что изображено на снимках картирования образцов, и не образует отдельных фаз, что также подтверждается данными РФА (см. таблицу 3.2).

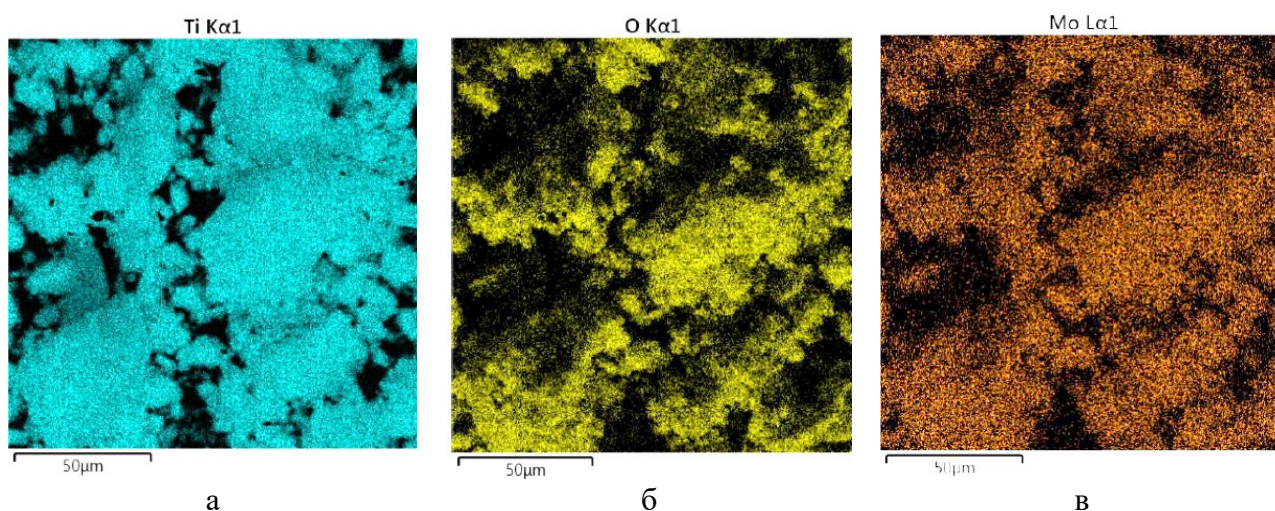


Рисунок 3.14 – Результаты СЭМ-РСМА образца 600-Мо-3,1: а – картирование по титану; б – картирование по кислороду; в – картирование по молибдену

Таким образом, в системе Ti–O–Mo формируются зоны с различным фазовым составом, который зависит от концентрации Mo и температуры обработки: аморфная масса → анатаз → рутил. Замещение молибденом титана в кристаллической решётке вызывает её деформацию и замедляет фазовый переход анатаз-рутил. Отдельных фаз молибдена методом РФА не обнаружено, что связано с его низким содержанием (<5 мас. %) и дисперсным распределением в матрице диоксида титана (рисунок 3.14).

ИК-спектры как модифицированных молибденом образцов диоксида титана, так и немодифицированных образцов схожего генезиса (рисунок 3.15), просушенных при 80 °С, характеризуются широкой полосой поглощения в

диапазоне ( $3800-2600 \text{ см}^{-1}$ ), отвечающей валентным колебаниям  $\nu$  (ОН) гидроксогрупп на поверхности диоксида титана. В этом частотном диапазоне зафиксированы максимумы при  $3402$  и  $3146 \text{ см}^{-1}$  с интенсивностью  $34$  и  $32 \%$  соответственно. Диапазон средних частот характеризуется хорошо разрешёнными полосами с максимумами  $1626$  и  $1404 \text{ см}^{-1}$  интенсивностью  $55$  и  $46-50 \%$  соответственно, отвечающими деформационным колебаниям  $\delta$  (НОН) адсорбированной воды и колебаниям О-Н в связанных гидроксильных группах. Линия  $1404 \text{ см}^{-1}$  также может указывать на примеси карбонат-ионов ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), которые могли образоваться при взаимодействии щелочного раствора с углекислым газом воздуха, так как для карбонатов характерны сильные полосы в области  $1450-1400 \text{ см}^{-1}$  [186, 187].

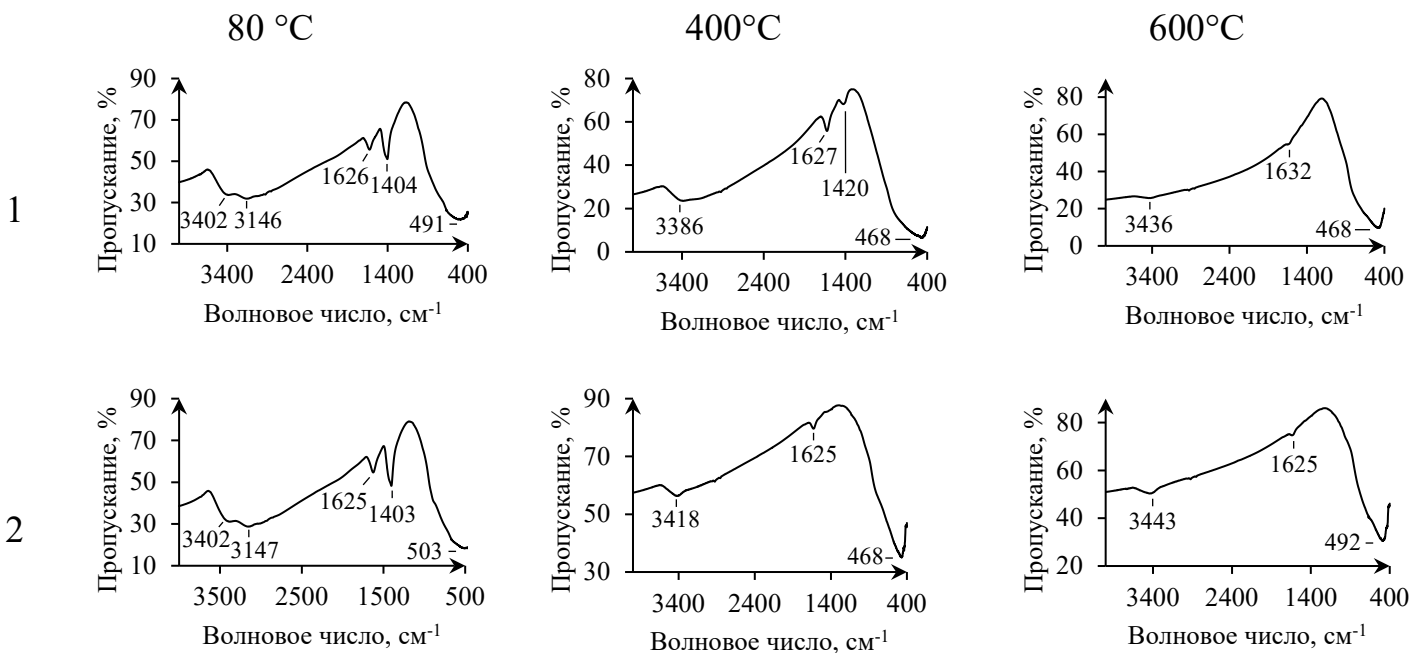


Рисунок 3.15 – ИК-спектры немодифицированного и модифицированного 3,1 мас. % Мо диоксида титана при различных температурах. 1 – TiO<sub>2</sub>, 2 – TiO<sub>2</sub>-Mo-3,1

В ИК-спектрах исследуемых образцов зафиксированы деформационные колебания  $\delta$  (Ti-O-Ti) с максимумами от  $491$  до  $468$  (для образцов TiO<sub>2</sub>) и от  $541$  до  $484$  (для образцов Mo-3.1)  $\text{см}^{-1}$ , отвечающими валентным колебаниям  $\nu$

(TiO). Смещение максимума пиков в область 503-492  $\text{см}^{-1}$  может указывать на присутствие молибдена, так как из-за вхождения Mo в решётку  $\text{TiO}_2$  меняется длина и энергия связей. Линии поглощения в области 3800-2600  $\text{см}^{-1}$  с увеличением температуры термообработки от 80 до 600  $^{\circ}\text{C}$  сглаживаются с сохранением максимумов в промежутке 3443-3400  $\text{см}^{-1}$ , та же картина наблюдается с линией 1625  $\text{см}^{-1}$ . Линия 1403  $\text{см}^{-1}$  исчезает уже при 400  $^{\circ}\text{C}$ , что может быть связано с отгонкой карбонатных групп.

### 3.3 Mn-модифицированный диоксид титана

Согласно данным РФА и термического анализа (таблица 3.3, рисунки 3.16-3.18), в системе  $\text{TiCl}_4\text{-MnCl}_2\text{-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$  в ходе гидролиза образуются аморфные продукты, сохраняющие неупорядоченную структуру до 400  $^{\circ}\text{C}$ .

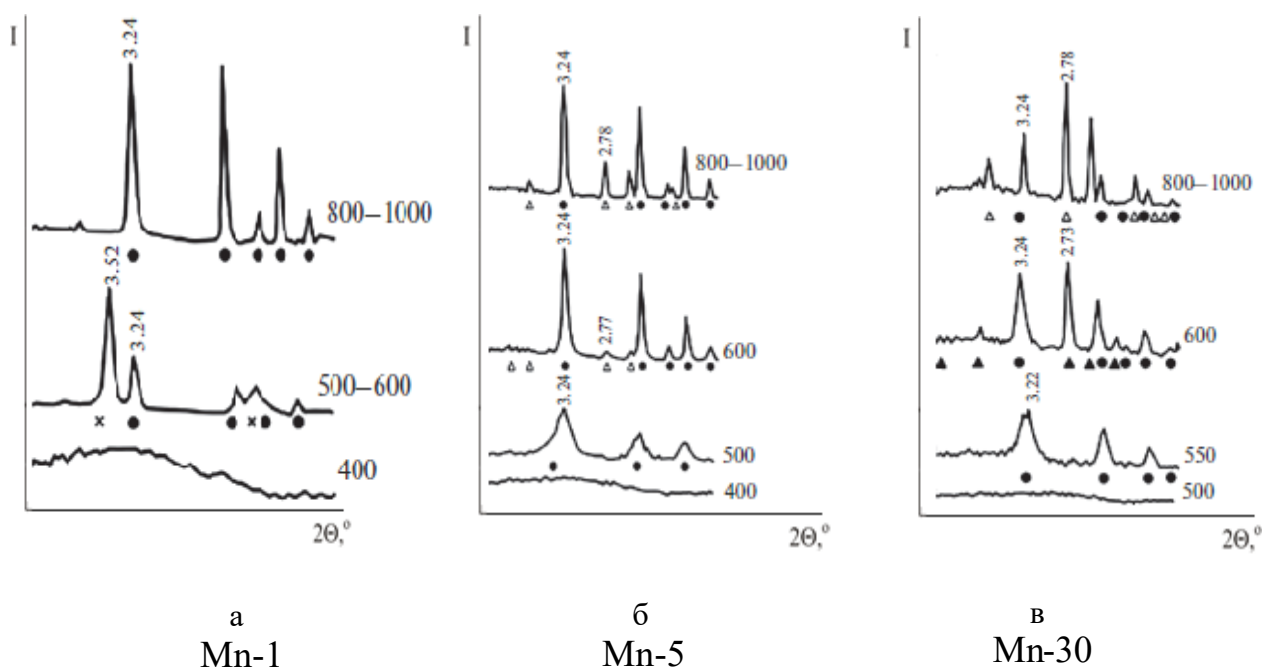


Рисунок 3.16 – Дифрактограммы Mn-модифицированного  $\text{TiO}_2$  в зависимости от температуры термообработки (цифры у кривых,  $^{\circ}\text{C}$ ) и содержания Mn, мас. %: а – 1; б – 5; в – 30. Фазы: x – анатаз, ● – рутил, Δ –  $\text{MnTiO}_3$ , ▲ –  $\text{Mn}_2\text{O}_3$

Модифицирование  $\text{TiO}_2$  марганцем (1-30 мас. %) позволяет синтезировать нанодисперсные порошки с размером частиц 2,6-7,6 нм и

удельной поверхностью 876-303 м<sup>2</sup>/г (обратная зависимость от содержания Mn). С повышением температуры обработки наблюдается закономерное снижение удельной поверхности (рисунок 3.17) из-за кристаллизации анатаза и рутила, образования оксида марганца (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и метатитаната марганца (MnTiO<sub>3</sub>), а также агрегации и агломерации кристаллитов.

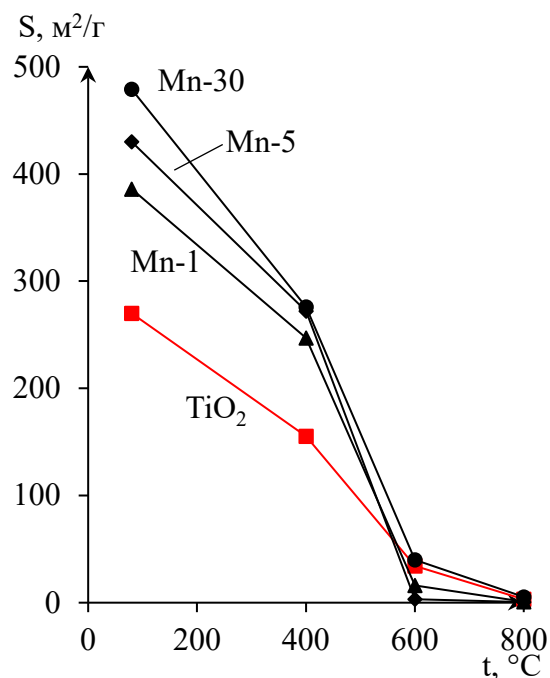


Рисунок 3.17 – Зависимость удельной поверхности ( $S$ , м<sup>2</sup>/г) TiO<sub>2</sub> и Mn-модифицированных порошков TiO<sub>2</sub> от термообработки ( $t$ , °C) и содержания Mn, мас. %: Mn-1 – 1; Mn-5 – 5; Mn-30 – 30

Эндотермические эффекты (134,9-139,9 °C) соответствуют удалению воды и летучих компонентов (NH<sub>4</sub>OH, HCl). Потеря массы при переходе от TiO(OH)<sub>2</sub> к кристаллическим фазам (анатаз/рутил) составляет 19-22 % (рисунок 3.18).

Температура первого экзотермического пика (кристаллизация) растёт с увеличением содержания Mn: 1 мас. % Mn: 459,7 °C → 5 мас. % Mn: 508,1 °C → 30 мас. % Mn: 559,1 °C. При 1 мас. % Mn образуется смесь анатаза и рутила; при ≥5 мас. % Mn – рутил и Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

На кривых ТГ наблюдается увеличение массы (окисление  $Mn^{2+}$  до  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ ) с последующим её снижением (потеря кислорода) [183, 189, 190]:



Эндотермические эффекты при 923,0-932,7 °С (образование  $MnTiO_3$ ) подтверждаются РФА (рисунок 3.16, таблица 3.3).

Последовательность превращений марганца в составе композита может выглядеть следующим образом [193]:



Таблица 3.3 – Фазовый состав и физико-химические свойства Mn-модифицированных образцов диоксида титана

Образцы	t, °С	С, мас. %				РФА	S, м <sup>2</sup> /г	d, нм
		TiO <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Mn <sup>3+</sup>			
80-TiO <sub>2</sub>	80	79,8	1,06	2,84	0	ам	270,0	8,54
300-TiO <sub>2</sub>	300	-	-	-	-	ам	258,8	8,9
400-TiO <sub>2</sub>	400	98,5	0,06	0,42	0	ам	155,4	9,90
500-TiO <sub>2</sub>	500	-	-	-	-	а	52,4	29,4
600-TiO <sub>2</sub>	600	99,8	н/о	0,02	0	а	34,2	45,0
700-TiO <sub>2</sub>	700	-	н/о	н/о	0	80 % а, 20 % р	22,1	72,6
800-TiO <sub>2</sub>	800	-	-	-	-	34 % а, 66 % р	3,17	450,6
P25	-	-	н/о	0	0	а, р	48,4	29,5
80-Mn-1	80	78,8	-	5,21	0,83	ам	386	6,0
400-Mn-1	400	-	-	-	-	ам	247	9,3
500-Mn-1	500	-	-	-	-	69,3 % а, 30,7 % р	125	12
600-Mn-1	600	98,7	н/о	н/о	1,02	66 % а, 34 % р	16	94
800-Mn-1	800	-	-	-	-	р	0,90	1590
80-Mn-5	80	-	-	-	-	ам	430	5,4
400-Mn-5	400	-	-	-	-	ам	272	8,5
500-Mn-5	500	-	-	-	-	р	160	8,9
600-Mn-5	600	93,2	н/о	н/о	5,24	р, следы MnTiO <sub>3</sub>	3,29	430
800-Mn-5	800	-	-	-	-	р, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,56	2550
80-Mn-30	80	-	-	-	-	ам	479	4,8
400-Mn-30	400	-	-	-	-	ам	276	8,4
500-Mn-30	500	-	-	-	-	ам	202	11,4
550-Mn-30	550	-	-	-	-	р	120	11,9
600-Mn-30	600	615	н/о	н/о	29,83	р, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40	36
800-Mn-30	800	-	-	-	-	р, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,37	266

Примечание: ам – рентгеноаморфная фаза, а – анатаз, р – рутил; «н/о» – не обнаружено; «-» – не определяли

Полученные данные подтверждают промотирующее действие катионов марганца [162] на трансформацию анатаза в рутил (таблица 3.3). Так, при низком содержании марганца (1 мас. %) рутил наряду с анатазом обнаруживается при термообработке рентгеноаморфной массы уже при 500 °С, полное превращение анатаза в рутил происходит при температуре 800 °С. В продуктах с содержанием  $\geq 5$  мас. % Mn наблюдается прямое образование рутила из аморфной фазы (минуя анатаз) с одновременной кристаллизацией  $Mn_2O_3$  (600 °С) и  $MnTiO_3$  (800 °С).

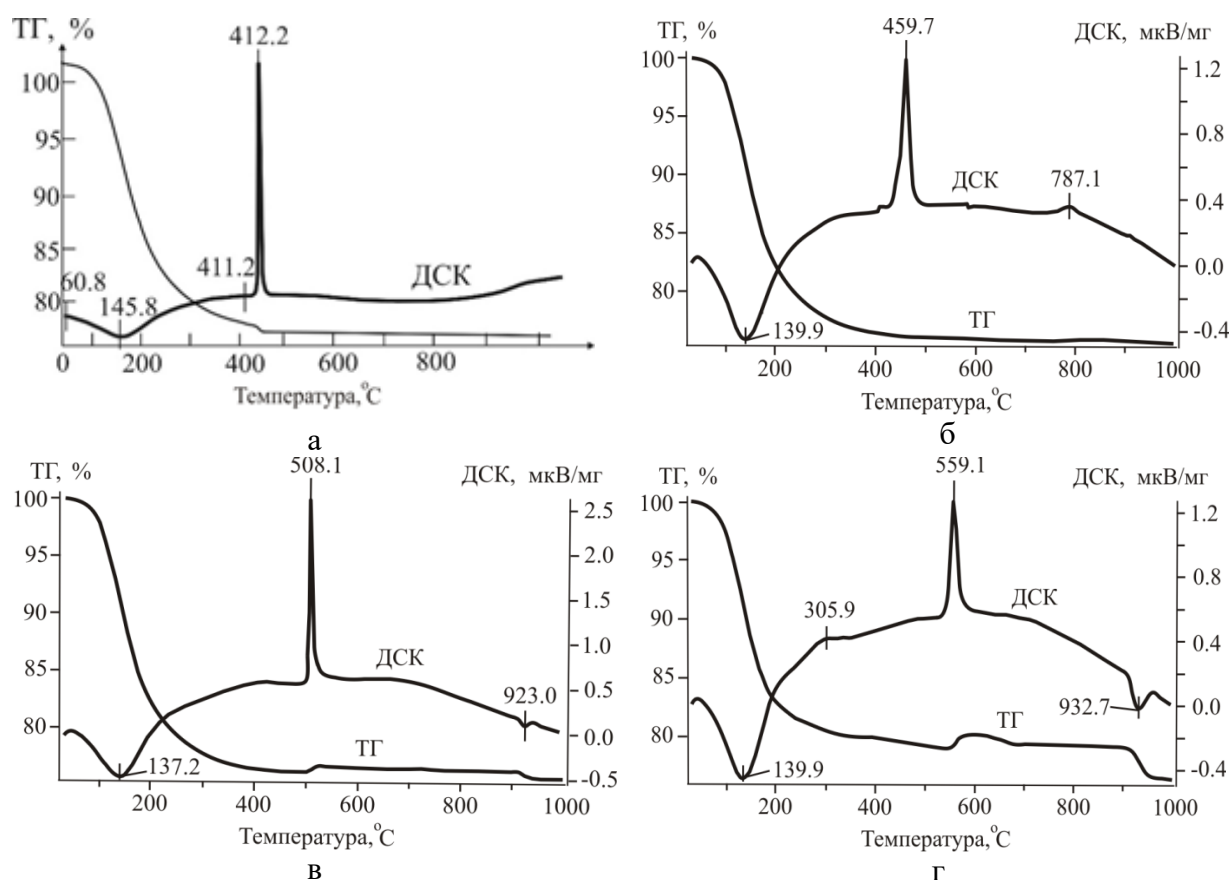


Рисунок 3.18 – Термограммы  $TiO_2$  и Mn-модифицированных образцов  $TiO_2$  в зависимости от содержания марганца мас. %: а – 0; б – 1; в – 5; г – 30

В процессе синтеза в системе Ti–O–Mn происходит формирование нескольких полифазных зон в зависимости от модифицирования и температуры термообработки. Для низкомодифицированных образцов: рентгеноаморфная масса  $\rightarrow$  анатаз  $\rightarrow$  рутил +  $Mn_2O_3$   $\rightarrow$  рутил +  $MnTiO_3$ . Для

высокомодифицированных образцов: рентгеноаморфная масса  $\rightarrow$  рутил + следы  $\text{MnTiO}_3 \rightarrow$  рутил +  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow$  рутил +  $\text{MnTiO}_3$ .

Изотермы сорбции (рисунок 3.19) рентгеноаморфных и кристаллических образцов, полученных при термообработке в интервале 20-500 °С, характеризуются S-образными абсорбционно-десорбционными кривыми с явно выраженными гистерезисными петлями, что указывает на мезопористый характер полученных продуктов согласно классификации ИЮПАК [175].

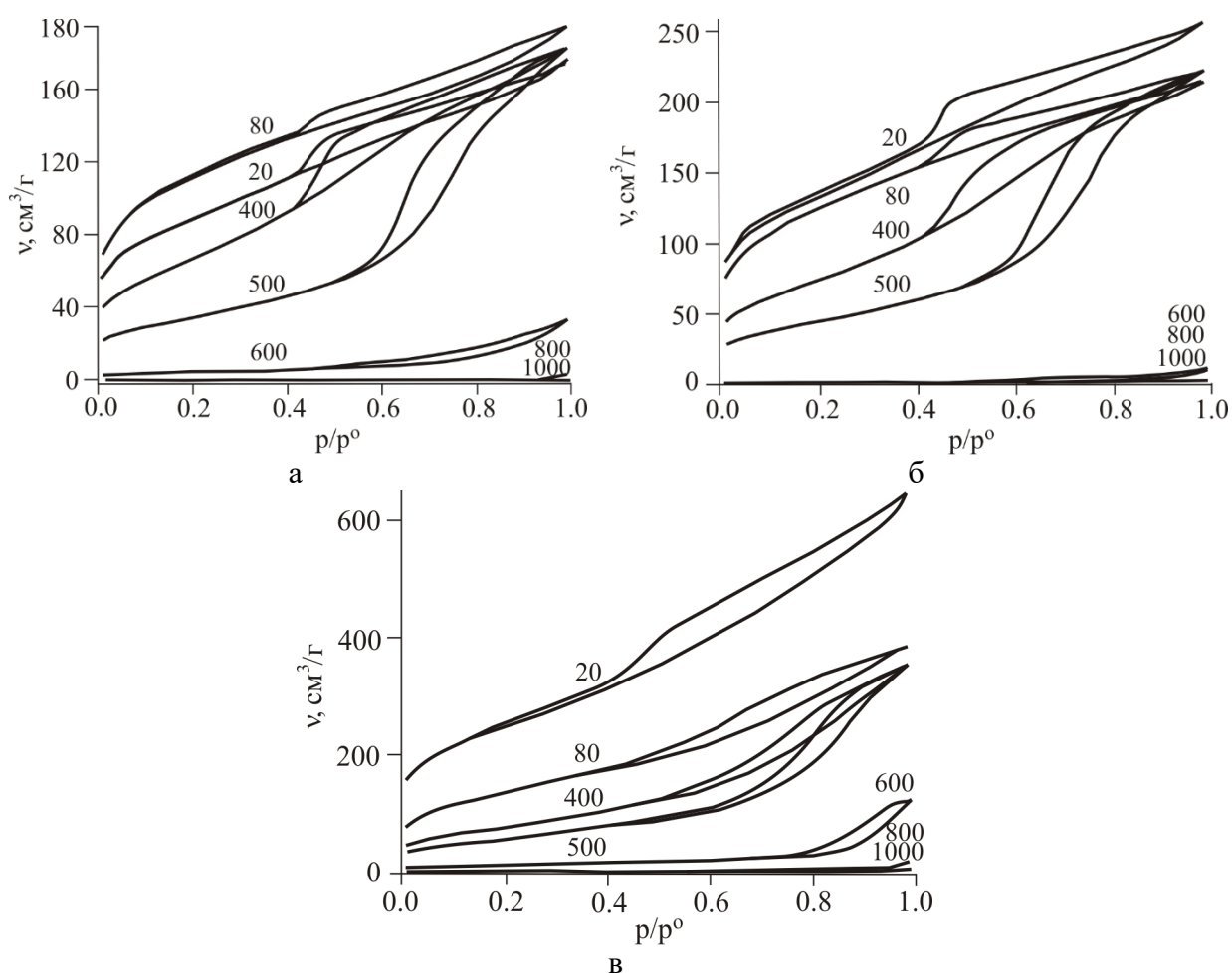


Рисунок 3.19 – Изотермы сорбции для Mn-модифицированных образцов диоксида титана, содержащих Mn, мас. %: а – 1, б – 5, в – 30, прокалённых при различных температурах (цифры на кривых, °С)

Гистерезисные петли имеют пологие десорбционные ветви, которые снижаются до соединения с изотермами адсорбции при относительном

давлении  $p/p^0=0.4-1.0$ . При увеличении температуры термообработки объём сорбированного азота уменьшается. Для композитов, прокалённых при температурах 800 °С и выше, сорбционные кривые не имеют гистерезиса.

Таким образом, марганец действует как промотор, снижая температуру фазового перехода (рутил обнаруживается уже при 500 °С против 700 °С для чистого  $TiO_2$ ). Сохранение термической стабильности, высокая удельная поверхность и формирование  $MnTiO_3$  обеспечивают устойчивость материала к спеканию, что важно для регенерации фотокатализаторов.

### 3.4 V-модифицированный диоксид титана

По данным РФА, в процессе совместного щелочного гидролиза исходных солей титана и ванадия во всех случаях формируется осадок, сохраняющий свою рентгеноаморфность вплоть до термообработки при температуре 300 °С (таблица 3.4, рисунок 3.20). Повышение содержания ванадия в диапазоне 0-20 мас. % приводит к уменьшению температуры начала кристаллизации различных фаз.

Основная часть термообработанного при 400 °С чистого, не модифицированного ванадием, продукта гидролиза сульфата титанила остаётся рентгеноаморфной и лишь незначительная его часть начинает кристаллизоваться в виде анатаза.

При введении ванадия в состав синтезируемого продукта при 400 °С практически во всем диапазоне модифицирования (2,5-20 мас. %) выкристаллизовываются фазы со структурой анатаза, представляющие собой, согласно данным РФА, соединения  $Ti_{1-x}V_xO_2$  (ICDD 04-022-6532) (вероятно,  $Ti_{0,9}V_{0,1}O_2$ ), образовавшиеся, предположительно, в результате изоструктурного замещения части атомов титана на ванадий [194]. При увеличении степени модифицирования ванадием (до 5 мас. %) максимум экзотермического эффекта при формировании фазы анатаза, по данным термического анализа (рисунок 3.21), смещается от 410,5 до 419,7 °С,

дальнейшее увеличение степени модифицирования (до 10-20 мас. % V) приводит к обратному эффекту, экзопики смещаются от 419,7 до 411,9 °С.

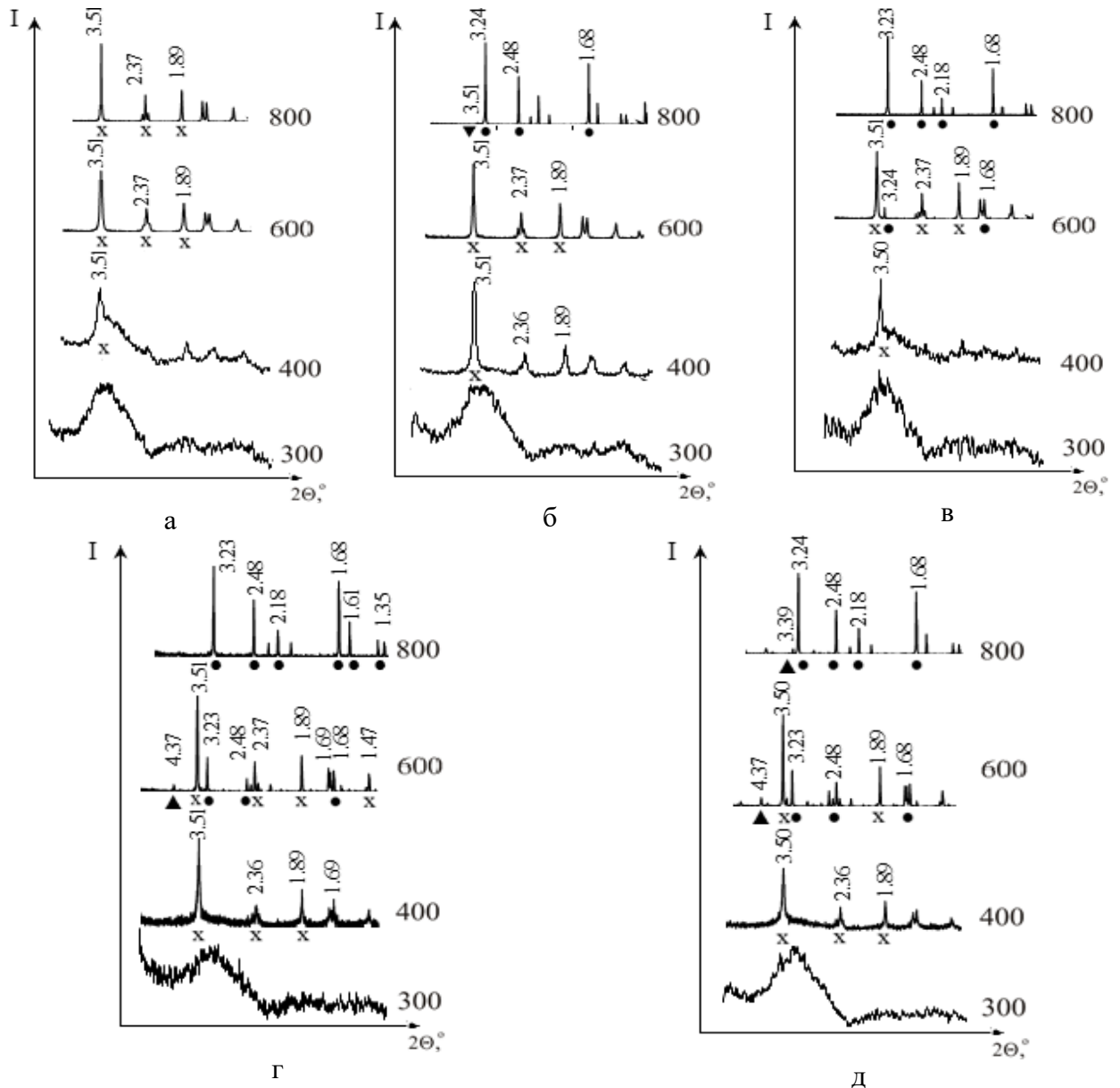


Рисунок 3.20 – Дифрактограммы V-модифицированного  $\text{TiO}_2$  в зависимости от температуры термообработки и содержания V, мас. %: а – 0; б – 2,5; в – 5; г – 10; д – 20. Фазы: x – анатаз, • – рутил, ▼ – брукит, ▲ –  $\text{V}_2\text{O}_5$

Начало формирования фазы со структурой рутила и, по данным РФА, общей формулой  $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$  (возможно,  $\text{Ti}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{O}_2$ ) во всех случаях (ICDD 04-016-0233) [195], за исключением чистого диоксида титана и образца 600-V-2,5, фиксируется при температуре 600 °С, в образцах 600-V-10 и 600-V-20 при этой же температуре начинается обособление  $\text{V}_2\text{O}_5$  (ICDD 04-003-1780) [196].

Таблица 3.4 – Фазовый состав и физико-химические свойства  $\text{TiO}_2$  и его V-модифицированных образцов

Образец	Фаза, %	$\text{TiO}_2$ , %	$\text{V}^{5+}$ , %	$\text{SO}_4^{2-}$ , %	S, м <sup>2</sup> /г	d, нм
80- $\text{TiO}_2$	ам	65,5	-	0,009	-	-
300- $\text{TiO}_2$	ам	-	-	-	148,1	-
400- $\text{TiO}_2$	ам + а	85,5	-	0,009	250,3	6,1
600- $\text{TiO}_2$	а	92,1	-	0,009	51,1	30,1
800- $\text{TiO}_2$	а	-	-	-	18,0	85,6
850- $\text{TiO}_2$	а + р, 96+4	-	-	-	-	-
900- $\text{TiO}_2$	а + р, 33+67	-	-	-	-	-
P25	а + р	-	-	-	48,4	29,5
80-V-2.5	ам	69,2	1,9	0,009	-	-
300-V-2.5	ам	-	-	-	-	-
400-V-2.5	а	78,4	2,3	-	174,0	8,8
600-V-2.5	а	88,3	2,4	-	22,0	69,8
800-V-2.5	р + б, 94+6	-	-	-	3,0	479,7
80-V-5	ам	72,5	4,8	0,009	-	-
300-V-5	ам	-	-	-	198,1	-
400-V-5	ам + а	81,7	5,0	-	177,3	8,7
600-V-5	а + р, 88+12	87,3	5,6	-	20,9	73,6
800-V-5	р	-	-	-	0,6	2367,6
80-V-10	ам	76,3	-	0,009	158,9	-
300-V-10	ам	-	-	-	119,8	-
400-V-10	а	76,8	9,7	-	124,9	12,3
600-V-10	а + р + в, 63+24+13	85,2	10,4	-	6,9	222,0
800-V-10	р	78,9	-	-	0,5	2702,8
80-V-20	ам	60,3	12,0	0,009	-	-
300-V-20	ам	-	-	-	66,7	-
400-V-20	а + ам	77,2	15,8	-	74,6	20,6
600-V-20	а + р + в, 68+21+11	77,8	15,9	-	6,1	253,1
800-V-20	р + в + а, 90+8+2	-	-	-	0,07	19013,9

Примечание: ам – рентгеноаморфная; а – анатаз; р – рутил, б – брукит, в – оксид ванадия (V), «-» – не определяли

Образование  $\text{V}_2\text{O}_5$  сопровождается соответствующими эндотермическими эффектами при 653,4 и 682,8 °С (рисунок 3.21). Для всех модифицированных ванадием образцов практически полный переход в фазу со структурой рутила происходит при температуре 800 °С, однако в образце 800-V-20 всё ещё фиксируется 8 %  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Это связано с неполным испарением оксида ванадия при высокотемпературной обработке, которое начинается, согласно данным работы [183], при температуре 697 °С.

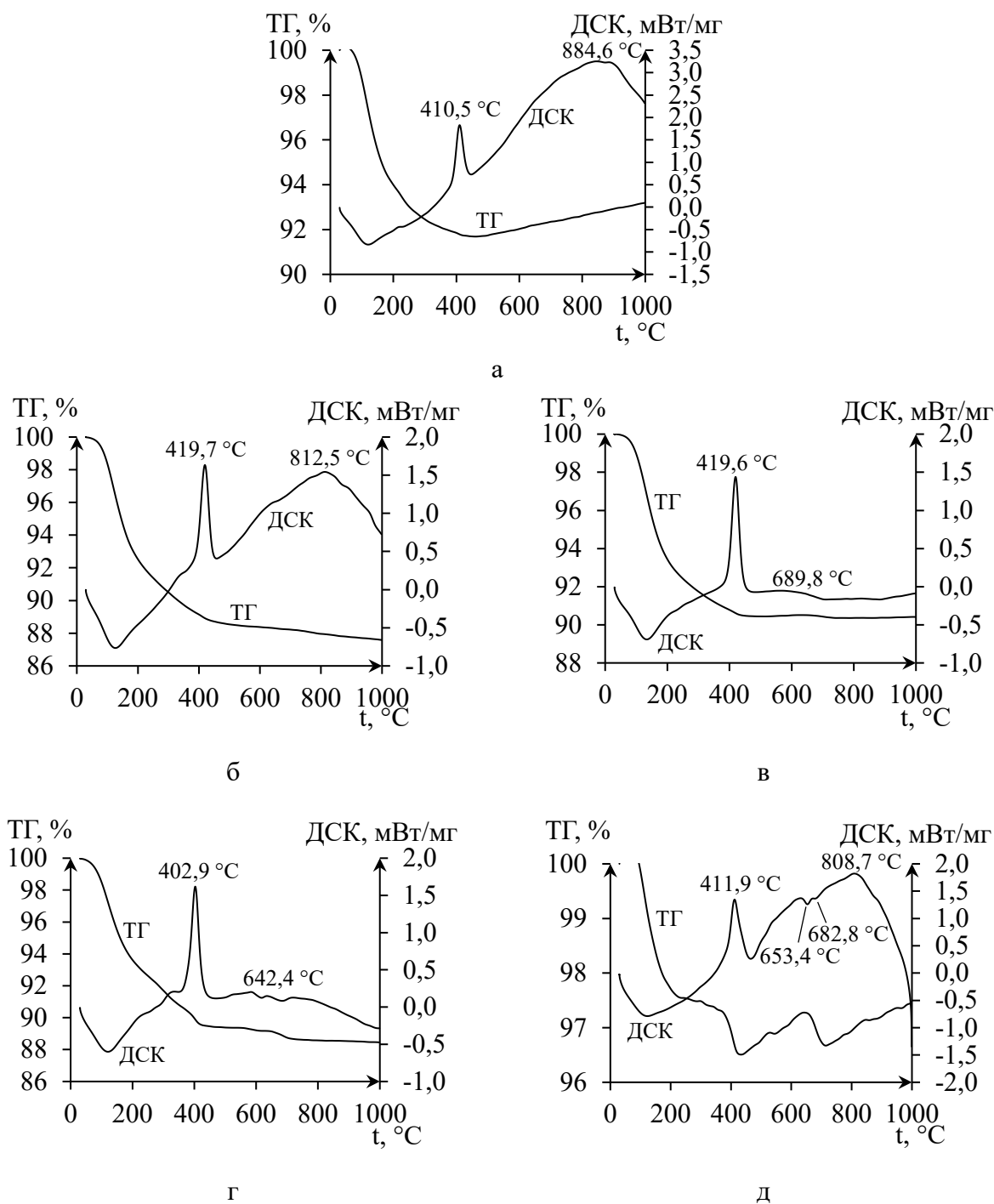


Рисунок 3.21 – Термограммы образцов  $\text{TiO}_2$  в зависимости от степени модифицирования ванадием, мас. %: а – 0; б – 2,5; в – 5; г – 10; д – 20. Образцы были предварительно прокалены при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 60 мин.

Стоит отметить, что чистый диоксид титана при температуре  $800\text{ }^\circ\text{C}$  сохраняет структуру анатаза, других фаз не обнаруживается (рисунок 3.20) вплоть до  $900\text{ }^\circ\text{C}$  (таблица 3.4). Это связано, по мнению автора, со

стабилизирующим действием серы, которая остаётся после гидролиза сульфата титанила в гидратированном оксогидроксида титана в виде сульфотитановой кислоты  $\text{HOTiO-OSO}_2\text{OH}$  [184]. Данный эффект, в случае с модифицированными ванадием образцами, нивелируется действием модификатора, так как ранее в работах [167, 197] было показано, что ванадий при встраивании в структуру диоксида титана приводит к смещению температуры фазообразования в более низкотемпературную область.

Таким образом, ванадий интенсифицирует кристаллизацию  $\text{TiO}_2$ , снижая температуру фазовых переходов. Образование  $\text{V}_2\text{O}_5$  ограничено высокими концентрациями ванадия ( $\geq 10$  мас. %) и температурами  $> 600$  °С. Сера в чистом  $\text{TiO}_2$  стабилизирует анатаз, но её влияние подавляется при модифицировании ванадием. Контроль содержания ванадия позволяет управлять фазовым составом и термостабильностью  $\text{TiO}_2$ , что важно для создания материалов, устойчивых к высокотемпературной регенерации.

Увеличение температуры термообработки продуктов гидролиза приводит к закономерному сокращению удельной поверхности порошков (таблица 3.4, рисунок 3.22), что связано с дегидратацией исходных продуктов и трансформацией их в фазы со структурой анатаза и рутила, а также обособлением, в ряде случаев (при содержании  $\text{V} \geq 10$  мас. % и  $600$  °С), отдельной фазы оксида ванадия (V).

Из данных, представленных на рисунке 3.22 и в таблице 3.4, видно, что увеличение степени модифицирования ванадием приводит к сокращению удельной поверхности порошков (с закономерным возрастанием размера частиц) во всём интервале температур термообработки.

Таким образом, особенностью продуктов синтеза в системе Ti-O-V является формирование нескольких полифазных зон в зависимости от модифицирования ванадием и температуры термообработки с возможными фазовыми переходами: рентгеноаморфная масса  $\rightarrow$  анатаз  $\rightarrow$  рутил с последующим обособлением ванадия в виде  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

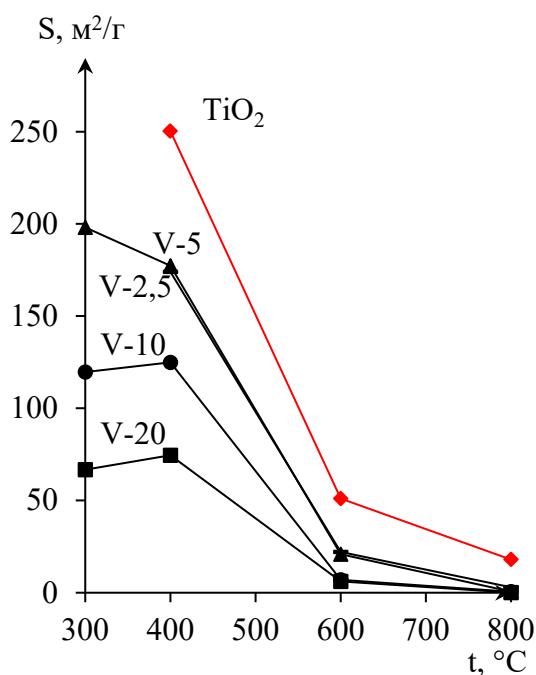


Рисунок 3.22 – Зависимости удельной поверхности синтезированных композитов от температуры термообработки и степени модифицирования V, мас. %: V-2,5 – 2,5, V-5 – 5; V-10 – 10; V-20 – 20 (предел допустимой относительной погрешности измерения площади удельной поверхности  $\pm 5\%$ )

Из представленных на рисунке 3.23 микрофотографий образцов TiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>-V, термообработанных при 600 °С, видно, что агломераты полидисперсных частиц обладают широким диапазоном размеров и являются преимущественно бесформенными. Введение ванадия в структуру диоксида титана, согласно изображениям на рисунке 3.20, не оказывает значимого влияния на его морфологию.

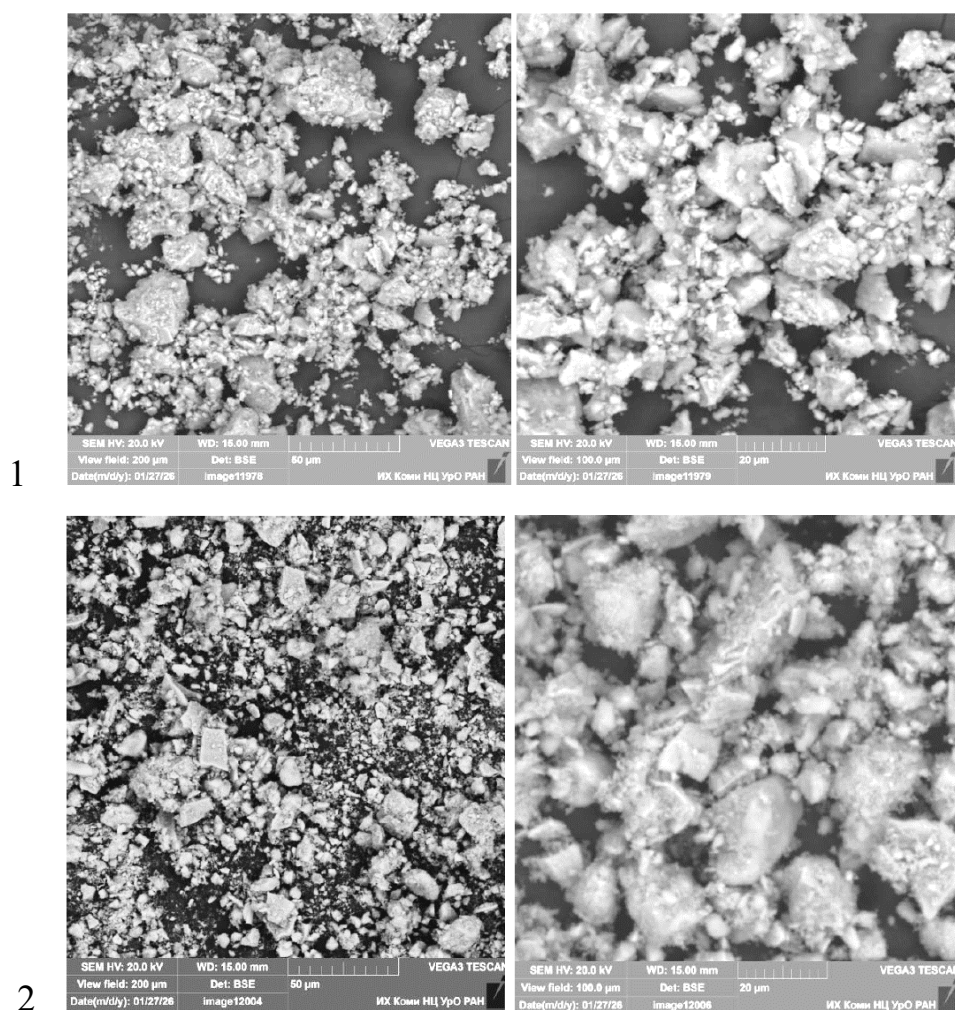


Рисунок 3.23 – Микрофотографии немодифицированного и модифицированного V диоксида титана, полученного гидролизом сульфата титанила и прокалённого при 600 °С. 1 – 600-TiO<sub>2</sub>, 2 – 600-V-5

Изотермы сорбции (рисунок 3.24) образцов, содержащих 2,5-5 мас. % ванадия, имеют абсорбционно-десорбционные кривые S-образной формы с выраженными гистерезисными петлями при температурах термообработки 300-600 °С, в то время как у композитов с содержанием ванадия >5 мас. % гистерезис наблюдается при температурах прокаливания 300-400 °С. Согласно классификации ИЮПАК [175], данные продукты гидролиза обладают мезопористым характером. Средний диаметр пор образцов – порядка 15 нм.

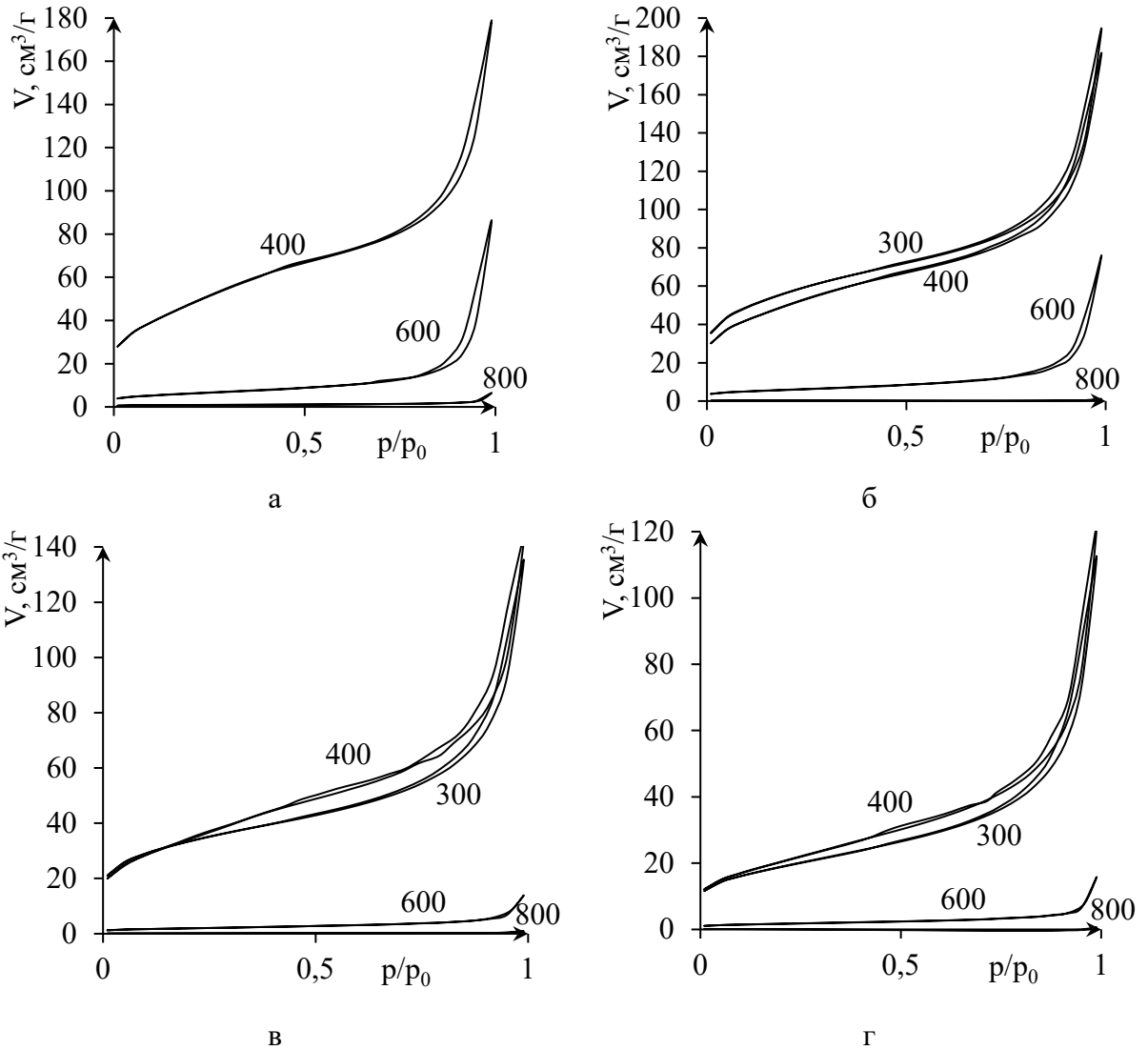


Рисунок 3.24 – Изотермы сорбции для V-модифицированных образцов диоксида титана, содержащих V, мас. %: а – 2,5, б – 5, в – 10, г – 20, прокалённых при различных температурах (цифры на кривых, °С)

Данные, полученные методом РСМА, показывают изоструктурное замещение атомов Ti модифицирующей добавкой V, представленное на элементных картах образца (рисунок 3.25). На снимках картирования образцов показано равномерное распределение V в идиоморфных изометрических частицах диоксида титана, при этом не образуется отдельных фаз, что также подтверждается данными РФА (см. таблицу 3.4).

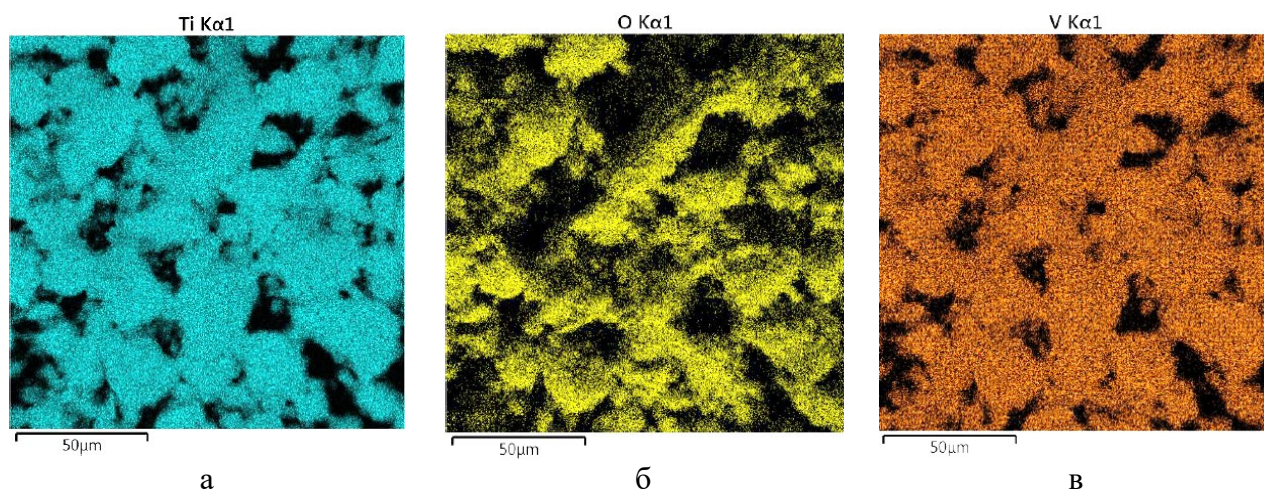


Рисунок 3.25 – Результаты СЭМ-РСМА образца 600-V-5: а) картирование по титану; б) картирование по кислороду; в) картирование по ванадию.

ИК-спектры как модифицированных ванадием образцов диоксида титана, так и немодифицированных образцов схожего генезиса (рисунок 3.26), просушенных при 80 °С, характеризуются широкой полосой поглощения в диапазоне (3800-2600  $\text{см}^{-1}$ ), отвечающей валентным колебаниям  $\nu$  (ОН) гидроксогрупп на поверхности диоксида титана. В этом частотном диапазоне зафиксированы максимумы при 3402 и 3146  $\text{см}^{-1}$  с интенсивностью 34 и 32 % соответственно. Диапазон средних частот характеризуется хорошо разрешёнными полосами с максимумами 1626 и 1404  $\text{см}^{-1}$  интенсивностью 55 и 46-50 % соответственно, отвечающими деформационным колебаниям  $\delta$  (НОН) адсорбированной воды и колебаниям О-Н в связанных гидроксильных группах. Линия 1404  $\text{см}^{-1}$  также может указывать на примеси карбонат-ионов ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), которые могли образоваться при взаимодействии щелочного раствора с  $\text{CO}_2$  воздуха, так как для карбонатов характерны сильные полосы в области 1450-1400  $\text{см}^{-1}$  [186, 187].

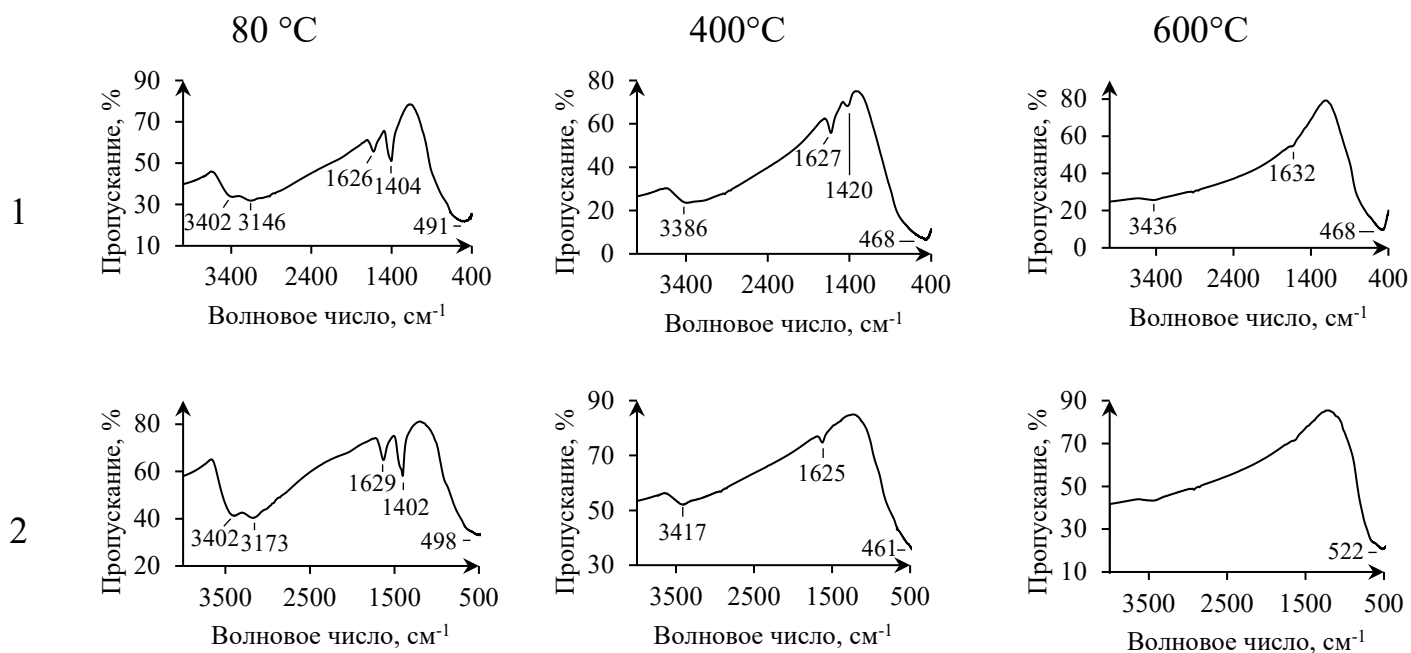


Рисунок 3.26 – ИК-спектры немодифицированного и модифицированного 5 мас. % V диоксида титана при различных температурах. 1 –  $\text{TiO}_2$ , 2 –  $\text{TiO}_2\text{-V-5}$ .

В ИК-спектрах исследуемых образцов зафиксированы деформационные колебания  $\delta$  (Ti-O-Ti) с максимумами от 491 до 468 (для образцов  $\text{TiO}_2$ ) и от 522 до 461 (для образцов V-5)  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающими валентным колебаниям  $\nu$  (TiO). Смещение максимума пиков в область 522-498  $\text{cm}^{-1}$  может указывать на присутствие V, так как из-за вхождения V в решётку  $\text{TiO}_2$  меняется длина и энергия связей. Линии поглощения в области 3800-2600  $\text{cm}^{-1}$  с увеличением температуры термообработки от 80 до 600 °C сглаживаются с сохранением максимумов в промежутке 3443-3400  $\text{cm}^{-1}$ , та же картина наблюдается с линией 1625  $\text{cm}^{-1}$ . Линия 1403  $\text{cm}^{-1}$  исчезает уже при 400 °C, что, по-видимому, связано с отгонкой карбонатных групп.

### 3.5 Оптические свойства и расчёт ширины запрещённой зоны синтезированных материалов

Ширину запрещённой зоны ( $E_g$ ) полученных ФК оценивали по методу Тауца (2.2). Для этого были записаны спектры диффузионного отражения в

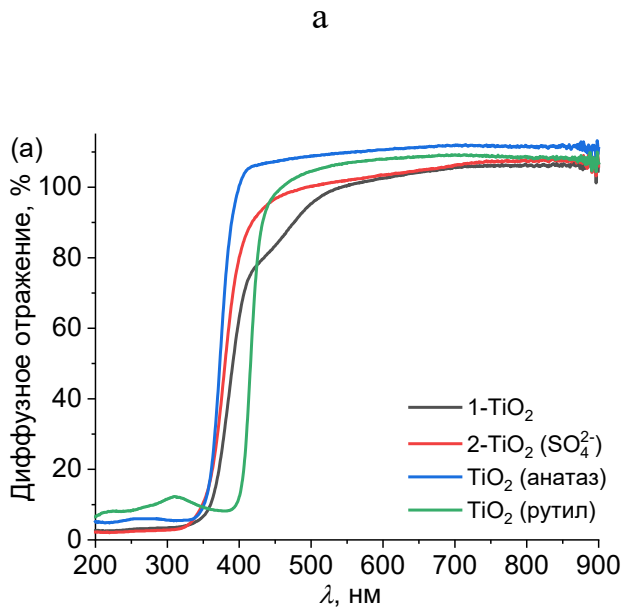
диапазоне длин волн 200-900 нм для исходного (немодифицированного) и модифицированного диоксида титана, а также для индивидуальных оксидов металлов-модификаторов. Полученные спектры представлены на рисунке 3.27 (а).

С целью последующего определения  $E_g$  спектры диффузионного отражения были пересчитаны в спектры поглощения с помощью функции  $(F(R_\infty))$  Кубелки-Мунка (2.3). Далее спектральные зависимости были построены в координатах Тауца как  $(F(R_\infty) \cdot hv)^{1/n} = f(hv)$ , соответствующие графики приведены на рисунке 3.27 (б). Экстраполяция линейных участков данных зависимостей позволила получить значения  $E_g$  (см. рисунок 3.27 (б)), которые сведены в таблицу 3.5.

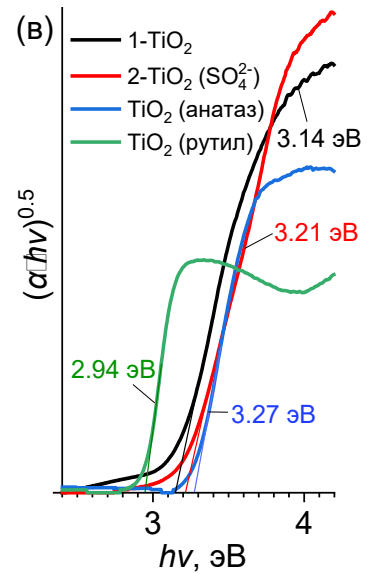
Из рисунка 3.27 (а) видно, что для всех образцов диоксида титана анатазной модификации начало возрастания спектров отражения находится в районе 350 нм, в то время как отражения оксидов используемых в качестве модификаторов металлов начинают возрастать при 400 нм, а оксид ванадия (V) – при 500 нм, что говорит о большем поглощении света. При модифицировании диоксида титана катионами вольфрама, молибдена или ванадия происходит существенное снижение роста интенсивности диффузионного отражения, особенно у образцов диоксида титана, модифицированного молибденом (0,3-3,1 мас. %) и ванадием (2,5-5 мас. %). Это говорит о повышенном количестве дефектов в структуре диоксида титана, возникших в результате встраивания в неё модификаторов, при этом стехиометричность диоксида титана нарушается. Изоструктурное замещение атомов Ti модифицирующими добавками W, Mo и V подтверждается данными РСМА, представленными на рисунках 3.6, 3.14 и 3.25 соответственно.

Образец

1



б



2

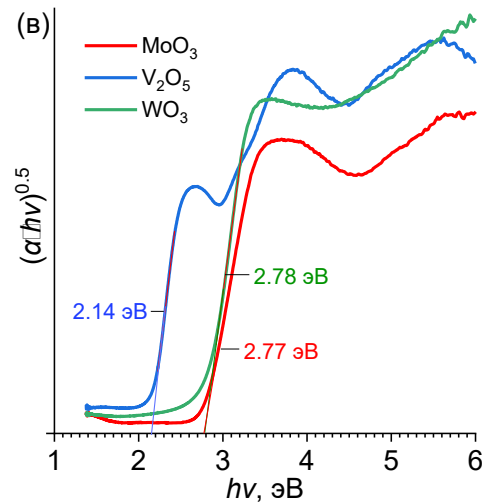
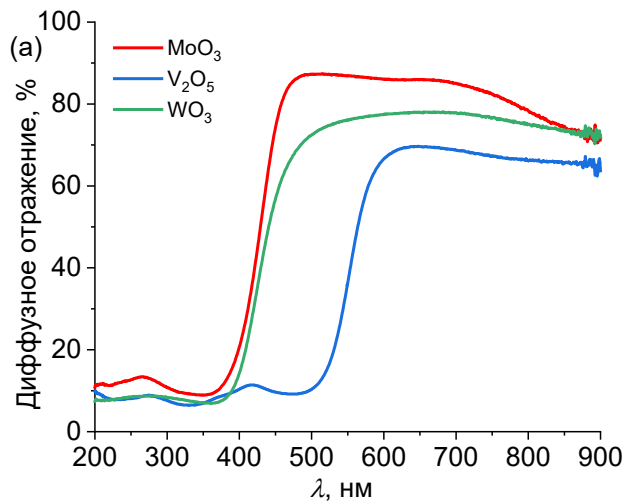
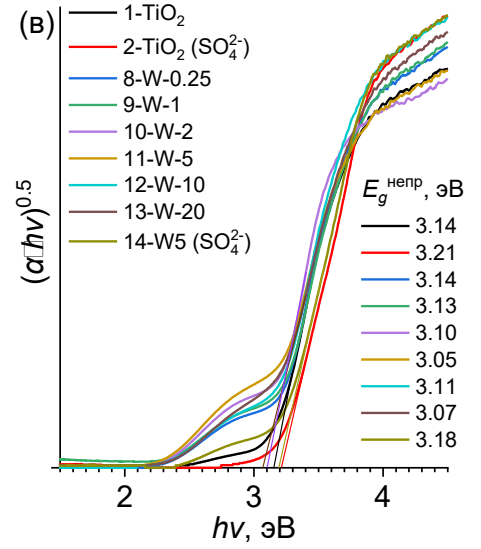
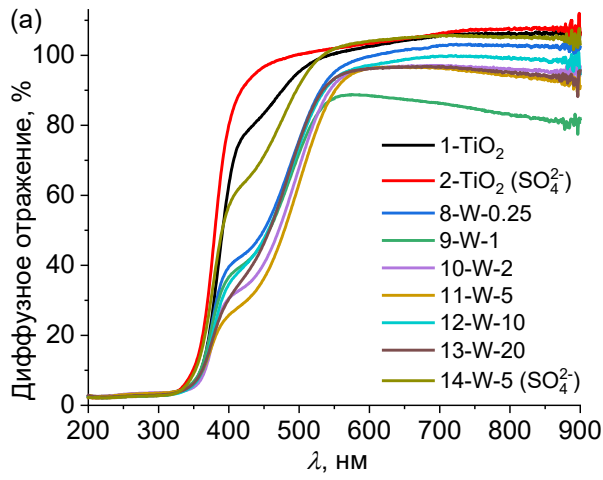
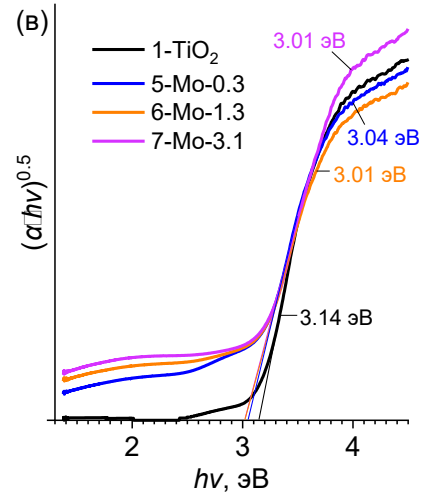
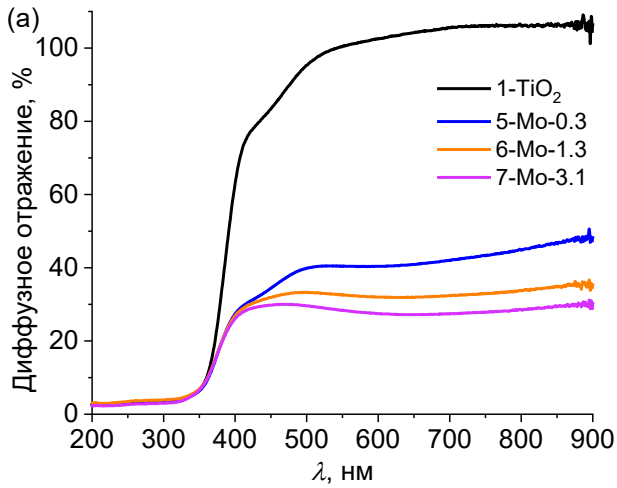


Рисунок 3.27 – Спектры диффузионного отражения (а) и зависимости Тауца (б) для непрямого разрешённого электронного перехода: 1 –  $\text{TiO}_2$ , полученный из хлорида или сульфата титана, а также коммерческие анатаз и рутил; 2 – оксиды используемых металлов-модификаторов; 3 – W-модифицированные образцы  $\text{TiO}_2$ ; 4 – Mo-модифицированные образцы  $\text{TiO}_2$ ; 5 – V-модифицированные образцы  $\text{TiO}_2$

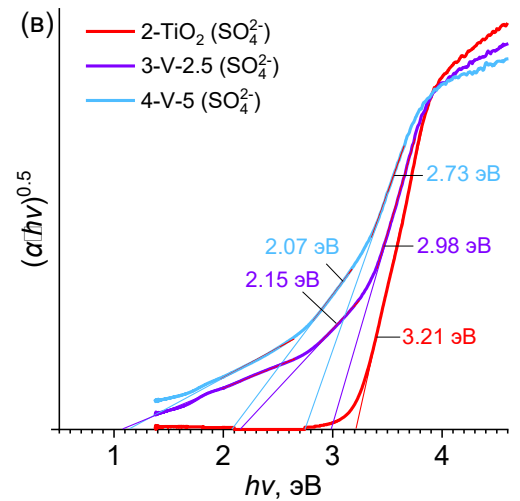
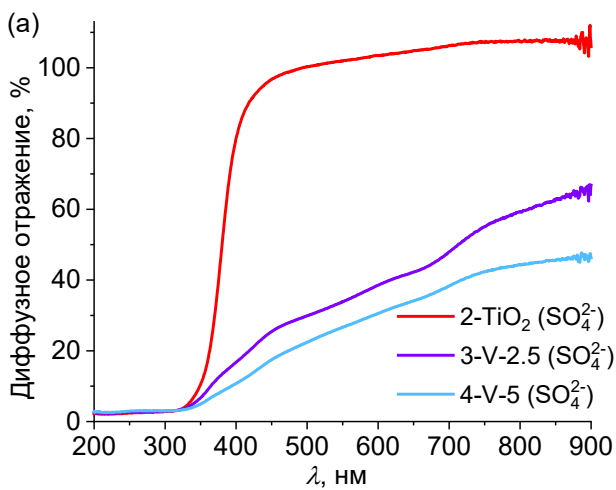
3



4



5



Продолжение рисунка 3.27

Значения  $E_g$ , представленные на рисунке 3.27 (б), отражают комплексное влияние катионного модифицирования диоксида титана, особое значение имеет природа модификатора и степень модифицирования. Также имеет значение прекурсор, из которого были получены образцы диоксида титана. Так, например, анатаз, полученный при гидролизе хлорида титана, обладает меньшим значением  $E_g$  (3,14 эВ) по сравнению с анатазом, полученным при гидролизе сульфата титанила ( $E_g = 3,21$  эВ). Значения  $E_g$  оксидов используемых для модифицирования диоксида титана металлов –  $WO_3$ ,  $MoO_3$ ,  $V_2O_5$  – составляют 2,78, 2,77 и 2,14 эВ соответственно, что согласуется с литературными данными [198-200].

Как и предполагалось, максимальное снижение значений  $E_g$  диоксида титана наблюдается при его модифицировании ванадием – с 3,14 до 2,4 эВ для образца 600-V-5 (рисунок 3.27 (а), таблица 3.5). При модифицировании вольфрамом значение  $E_g$  заметно изменилось от 3,14 до 3,05 и 3,07 эВ для образцов 600-W-5 и 600-W-20 соответственно. Модифицирование молибденом привело к снижению  $E_g$  до 3,01 эВ для образцов 600-Mo-1,3 и 600-Mo-3,1.

Таблица 3.5 – Ширина запрещённой зоны немодифицированных и модифицированных составов  $TiO_2$ , синтезированных в работе, а также оксидов:  $TiO_2$ ,  $WO_3$ ,  $MoO_3$ ,  $V_2O_5$

Состав	$E_g$ , эВ	Состав	$E_g$ , эВ
600- $TiO_2$	3,14	600-W-5	<b>3,05</b>
600- $TiO_2$ ( $SO_4^{2-}$ )	3,21	600-W-10	3,11
* $TiO_2$ анатаз	3,27	600-W-20	<b>3,07</b>
* $TiO_2$ рутил	2,94	600-W-5 ( $SO_4^{2-}$ )	3,18
$MoO_3$	2,77	600-Mo-0,3	3,04
$V_2O_5$	2,14	600-Mo-1,3	<b>3,01</b>
$WO_3$	2,78	600-Mo-3,1	<b>3,01</b>
600-W-0,25	3,14	600-V-2,5 ( $SO_4^{2-}$ )	<b>2,56</b>
600-W-1	3,13	600-V-5 ( $SO_4^{2-}$ )	<b>2,40</b>
600-W-2	3,10		

\* - коммерческие образцы (хч, ч); ( $SO_4^{2-}$ ) – в качестве прекурсора использовался сульфат титанила, во всех остальных случаях применяли хлорид титана (IV)

Таким образом, показано, что при модифицировании диоксида титана вольфрамом, молибденом и ванадием происходит снижение ширины запрещённой зоны непрямого разрешённого электронного перехода, что должно приводить к расширению спектральной восприимчивости полученных ФК и увеличению их фотокаталитической активности при облучении светом видимого спектра ( $\lambda = 407\text{-}520$  нм).

### Выводы главы 3

1. Введение W в кристаллическую структуру  $\text{TiO}_2$  увеличивает температуру кристаллизации анатаза по мере увеличения концентрации модифицирующей добавки. Фазовый переход анатаза в рутил также замедляется при концентрации W до 20 мас. %, но при более высоком содержании добавки температура кристаллизации рутила понижается. Вольфрам равномерно распределён в идиоморфных изометрических частицах диоксида титана, что изображено на снимках картирования образцов, и не образует отдельных фаз (при содержании  $W \leq 20$  мас. %). Удельная поверхность композитов остаётся высокой даже после их термообработки, что положительно влияет на ФКА порошков. Введение W в кристаллическую решётку  $\text{TiO}_2$  снижает его  $E_g$ , что должно приводить к ФКА в видимой области света.

2. Введение Mo в  $\text{TiO}_2$  не влияет на температурный порог кристаллизации анатаза ( $400$  °C). Переход анатаза в рутил во всём диапазоне модифицирования происходит при  $800$  °C, однако с ростом концентрации Mo увеличивается доля анатаза в образцах, прокалённых при  $800$  °C. Это свидетельствует о смещении фазового перехода в высокотемпературную область и потенциально сохраняет высокую ФКА материалов даже после их высокотемпературной регенерации. Mo равномерно распределяется в частицах диоксида титана без образования отдельных фаз. Высокая удельная поверхность модифицированных образцов сохраняется в широком температурном диапазоне, что благоприятно для адсорбции и ФКА. Вследствие введения Mo в  $\text{TiO}_2$  и снижения его  $E_g$

фотовосприимчивость синтезированных материалов смещается в видимую область света.

3. Mn в структуре  $\text{TiO}_2$  оказывает промотирующее действие, снижая температуру перехода анатаза в рутил, который обнаруживается уже при 500 °C против 700 °C для чистого  $\text{TiO}_2$ . Причём в продуктах с содержанием  $\geq 5$  мас. % Mn наблюдается прямое образование рутила из аморфной фазы (минуя анатаз) с одновременной кристаллизацией  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (600 °C) и  $\text{MnTiO}_3$  (800 °C). Сохранение термической стабильности, высокая удельная поверхность и формирование  $\text{MnTiO}_3$  обеспечивают устойчивость материала к спеканию, что важно для регенерации фотокатализаторов.

4. V интенсифицирует кристаллизацию  $\text{TiO}_2$ , снижая температуру фазовых переходов. Образование  $\text{V}_2\text{O}_5$  ограничено высокими концентрациями V ( $\geq 10$  мас. %) и температурами  $> 600$  °C. При меньшем содержании ванадия он равномерно распределяется в изометрических частицах титана, не образуя отдельных фаз. Сера (в виде  $\text{SO}_4^{2-}$ ) в чистом  $\text{TiO}_2$  стабилизирует анатаз, но её влияние подавляется при модифицировании ванадием. Контроль содержания ванадия позволяет управлять фазовым составом и термостабильностью  $\text{TiO}_2$ , что важно для создания материалов, устойчивых к высокотемпературной регенерации. При введении в  $\text{TiO}_2$  2,5 или 5 мас. % V происходит существенное снижение  $E_g$ , в связи с чем данные материалы должны демонстрировать высокую ФКА при облучении светом видимого спектра.

5. Мезопористые материалы являются многообещающими фотокатализаторами для превращений объёмных органических молекул и микроорганизмов, так как наличие мезоразмерных пор позволяет преодолеть ограничения по диффузии, характерные для микроразмерных пор.

## 4 ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СИНТЕЗИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Исследована адсорбционная способность и ФКА синтезированных материалов на основе диоксида титана в процессах деструкции различных органических соединений (красителей), обладающих отличающимися редокс-потенциалами. Установлена сложная зависимость адсорбции и ФКА от вида модификатора (W, Mo, Mn или V), степени модифицирования и фазового состава образцов. Экспериментальные данные по адсорбции и ФКА представлены в таблицах 4.1-4.4 и на рисунках 4.1-4.10.

### 4.1 Адсорбционная способность и ФКА W-модифицированного диоксида титана

Как видно из рисунков 4.1 и 4.2, для W-модифицированных образцов  $TiO_2$  наблюдается прямая корреляция между массой сорбированного красителя (на единицу массы катализатора) и ФКА. Эти результаты согласуются с данными предыдущих исследований [201-203], где аналогичная зависимость была выявлена для различных модифицированных систем диоксида титана.

Адсорбция и ФКА определяются комбинацией содержания вольфрама, кристаллической структуры и пористости материала. Высокие значения ФКА не всегда связаны с максимальной удельной поверхностью.

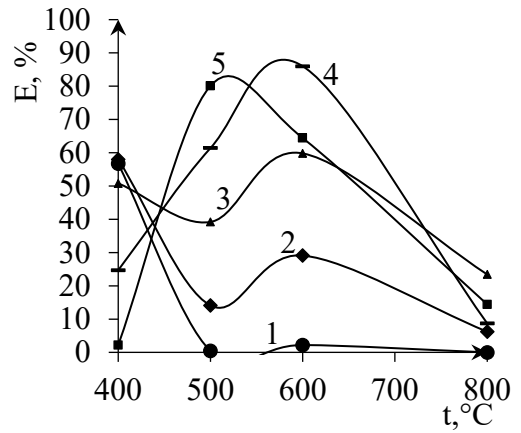
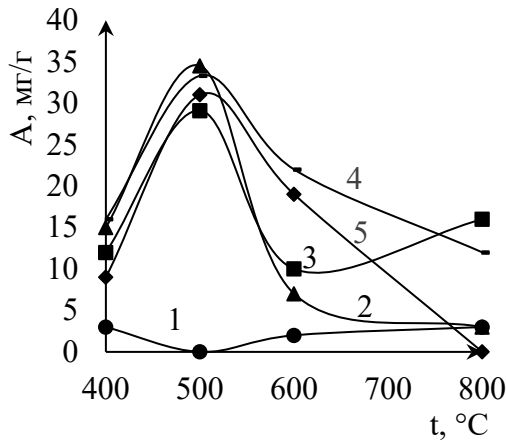
Все W-модифицированные образцы демонстрируют более высокую ФКА, чем коммерческий фотокатализатор P25 (Degussa) (таблица 4.1, рисунок 4.2). Наилучшие показатели наблюдаются при содержании W в диапазоне 10-30 мас. % и температуре прокаливания 500-600 °C. В этих условиях сохраняется фаза анатаза с включением  $W^{6+}$  в кристаллическую решётку, отсутствует обособление  $WO_3$ , а удельная поверхность остаётся довольно высокой (47-70 м<sup>2</sup>/г).

Таблица 4.1 – Зависимость адсорбционной способности (А, мг/г) и ФКА (Е, %) образцов TiO<sub>2</sub> от степени модифицирования W, термообработки, удельной поверхности и фазового состава

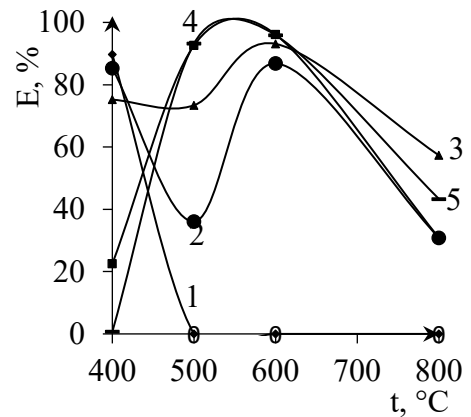
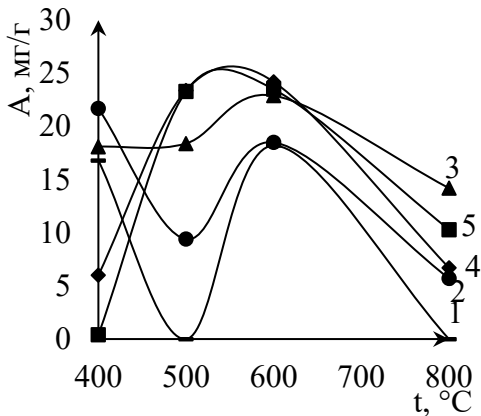
Образец	t, °C	S, м <sup>2</sup> /г	РФА	Ферроин (C = 100 мг/л)		Метиленовый синий (C = 50 мг/л)		Анилин (C = 100 мг/л)	
				А, мг/г	Е, %	А, мг/г	Е, %	А, мг/г	Е, %
P25	-	48	а, р	0	0	0	1,2	0	1,2
400-W-0	400	155	а	3	46,4	16,8	85,5	7,7	39,2
500-W-0	500	52,4	а	0	3,8	0	0	35,6	34,7
600-W-0	600	34	а	2	3,4	18,2	0	14,6	41,1
800-W-0	800	9,4	р	3	1,7	0	0	3,9	4
400-W-5	400	117	а, ам	12	58	21,7	85,3	-	-
500-W-5	500	68,6	а	29,1	14,1	9,4	36,1	0	-
600-W-5	600	63,3	а	10	29,1	18,5	86,8	30,7	-
800-W-5	800	17,9	а	16	6,2	5,7	30,8	-	-
400-W-10	400	150,3	ам	9	50,8	18,1	75,2	-	-
500-W-10	500	69,8	а	31	39,2	18,4	73,4	36,5	32,4
600-W-10	600	60,4	а	19	59,8	22,9	93,1	-	-
800-W-10	800	25,0	а, WO <sub>3</sub>	15	23,4	14,2	57,3	2,7	-
400-W-20	400	148,4	а	16	24,7	6	22,5	14,4	4,1
500-W-20	500	-	а	33,3	61,4	23,4	92,6	0,5	12,8
600-W-20	600	47,3	а	22	86	24,2	96,1	50	100
800-W-20	800	15,8	а, WO <sub>3</sub>	12	8,7	6,7	30,8	1,2	0
400-W-30	400	112,6	ам	15	2,2	0,4	0,7	40	76,9
500-W-30	500	-	ам	34,5	80,1	23,3	93,2	0	0
600-W-30	600	60,2	а, ам	7	64,4	23,5	95,9	2,7	3,9
800-W-30	800	6,4	а, р, WO <sub>3</sub>	3	14,4	10,3	43,3	0	0

Примечание: «-» – не определяли, а – анатаз, р – рутил, ам - рентгеноаморфная

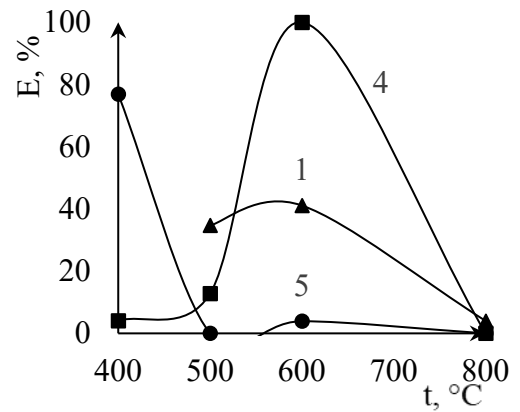
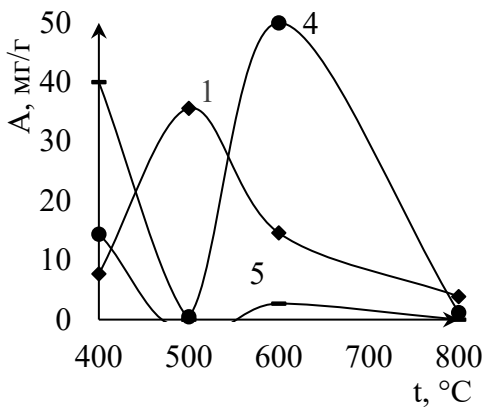
ФКА катализаторов при высоких температурах (выше 600 °C) падает из-за увеличивающегося обособления WO<sub>3</sub>, что способствует нарушению электронно-дырочных переходов в поверхностных слоях TiO<sub>2</sub>. Снижению ФКА способствует также уменьшение удельной поверхности, которая снижает адсорбционную ёмкость и доступность активных центров.



Ферроин



Метиленовый синий



Анилин

Рисунок 4.1 – Зависимость адсорбции (A, мг/г) красителя от температуры термообработки при содержании W в диоксиде титана, мас. %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 30 на примере различных красителей

Рисунок 4.2 – Зависимость ФКА (E, %) от температуры термообработки при содержании W в диоксиде титана, мас. %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 30 на примере различных красителей

W-модифицированный  $\text{TiO}_2$  эффективен в деградации органических соединений различной структуры, что делает его перспективным для очистки воды от сложных загрязнителей.

Наиболее оптимальный (по данным изучения ФКА) образец, 600-W-20, протестировали в многоциклическом режиме. Как видно из рисунка 4.3, образец ФК без температурной регенерации (при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ) после каждого цикла показывает снижение ФКА, которая к 4-му циклу падает до 20 %. Это может быть связано с блокировкой активных центров ФК продуктами разложения органического вещества, для деструкции которых необходимо больше времени ( $>2$  часов). Регенерация ФК после каждого цикла (при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ) способствует практически полному восстановлению его исходной ФКА, так как термообработка обеспечивает удаление органических остатков.

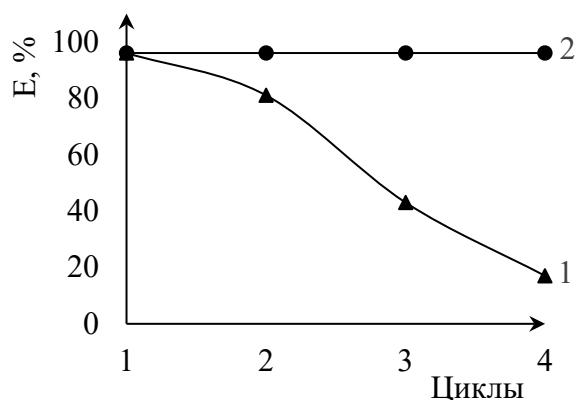


Рисунок 4.3 – Зависимость ФКА (E, %) образца 600-W-20 от количества циклов на примере метиленового синего. 1 – порошок после каждого цикла сушили при температуре  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ; 2 – порошок после каждого цикла регенерировали прокаливанием при температуре  $600\text{ }^\circ\text{C}$

Таким образом, W-модификация  $\text{TiO}_2$  повышает его ФКА за счёт замедления перехода анатаза в рутил при умеренных температурах, когда не происходит значительного обособления фазы  $\text{WO}_3$ . Регенерация прокаливанием при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  позволяет многократно использовать ФК без значительной потери ФКА. Полученные материалы применимы для очистки воды от широкого спектра органических загрязнений.

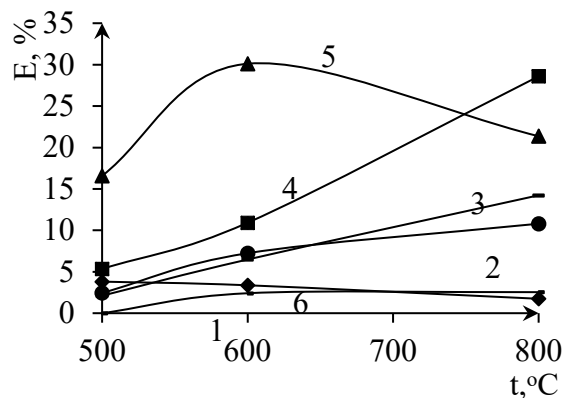
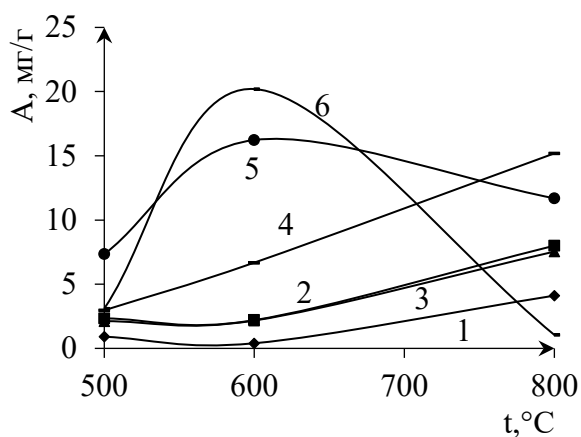
## 4.2 Адсорбционная способность и ФКА Мо-модифицированного диоксида титана

Адсорбция и ФКА отражают совокупное влияние содержания молибдена, кристаллической структуры и удельной поверхности материала, которые, в свою очередь, нелинейно зависят от условий термообработки ФК. Образцы, обладающие высокой удельной поверхностью, не всегда проявляют высокую ФКА (рисунки 3.10, 4.4, 4.5, таблица 4.2).

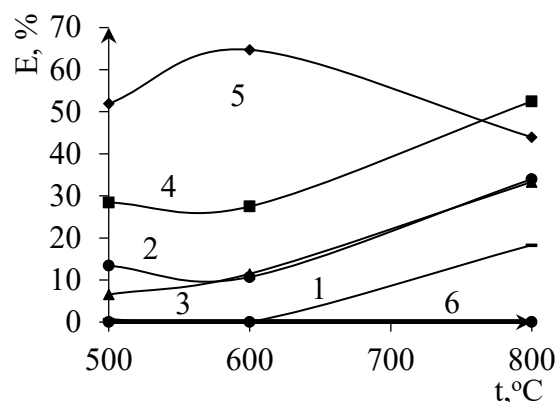
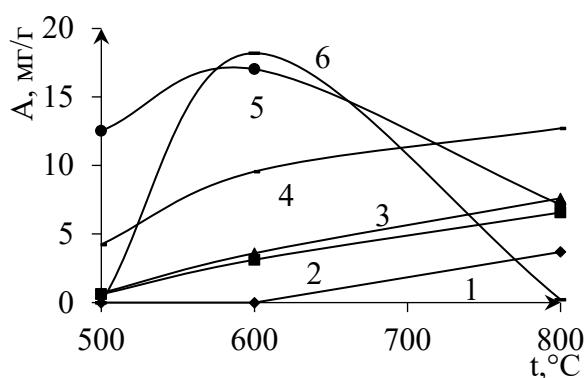
Таблица 4.2 – Зависимость адсорбционной способности (А) и ФКА (Е) образцов  $TiO_2$  от степени модифицирования Мо, термообработки, удельной поверхности и фазового состава

Образец	t, °С	РФА	S, м <sup>2</sup> /г	Ферроин (С = 100 мг/л)		Метиленовый синий (С = 50 мг/л)		Анилин (С = 100 мг/л)	
				А, мг/г	Е, %	А, мг/г	Е, %	А, мг/г	Е, %
P25	-	а, р	48	0	0	0	1,2	0	1,2
500-Мо-0	500	а	52,4	3,11	3,8	0,00	0	36,30	34,7
600-Мо-0	600	а	34,2	20,20	3,4	18,20	0	28,26	41,1
800-Мо-0	800	а, р	2,95	1,05	1,7	0,23	0	7,68	4
500-Мо-0,15	500	а	113	0,91	0	0,00	0,66	8,99	17,6
600-Мо-0,15	600	-	29	0,40	2,41	0,00	0,04	21,43	8,4
800-Мо-0,15	800	а, р	6,3	4,11	2,54	3,70	18,32	-	10,7
500-Мо-0,3	500	а	113	2,34	2,5	0,61	13,4	37,53	34
600-Мо-0,3	600	а, р	15	2,20	7,2	3,13	10,7	30,71	24,6
800-Мо-0,3	800	а, р	8	8,00	10,8	6,58	34,0	-	9,3
500-Мо-0,8	500	а	39	2,12	2,1	0,70	6,6	43,55	44,2
600-Мо-0,8	600	а	17	2,17	6,5	3,60	11,5	29,54	24,0
800-Мо-0,8	800	а, р	5,7	7,54	14,2	7,61	33,3	-	11,0
500-Мо-1,3	500	а	79	2,97	5,3	4,25	28,4	28,63	19,4
600-Мо-1,3	600	а	15,7	6,68	10,9	9,56	27,5	9,87	9,7
800-Мо-1,3	800	а, р	7,7	15,19	28,6	12,72	52,5	-	1,1
500-Мо-2,6	500	а	-	9,04	23,3	10,33	54,5	-	47,8
600-Мо-2,6	600	а	-	20,70	37,8	19,35	65,5	-	0
800-Мо-2,6	800	а, р	-	14,75	29,9	9,87	40,2	-	0
500-Мо-3,1	500	а	91	7,34	16,6	12,53	51,9	-	22,2
600-Мо-3,1	600	а	35	16,23	30,1	17,03	64,7	-	14,5
800-Мо-3,1	800	а, р	8,3	11,69	21,4	7,14	43,9	-	0

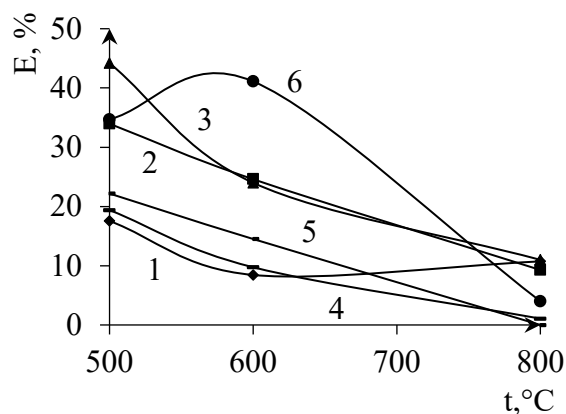
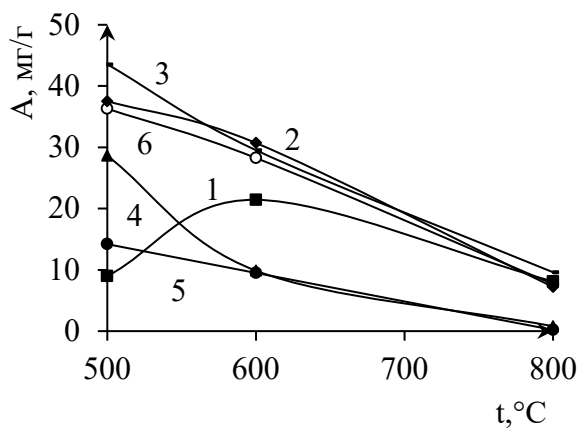
Примечание: «-» – не определяли, а – анатаз, р – рутил



Ферроин



Метиленовый синий



Анилин

Рисунок 4.4 – Зависимость адсорбции (А, мг/г) красителя от температуры термообработки при содержании Мо в диоксиде титана, мас. %: 1 – 0,15; 2 – 0,3; 3 – 0,8; 4 – 1,3; 5 – 3,1; 6 – 0

Рисунок 4.5 – Зависимость ФКА (Е, %)  $\text{TiO}_2$  от температуры термообработки при содержании Мо в диоксиде титана, мас. %: 1 – 0,15; 2 – 0,3; 3 – 0,8; 4 – 1,3; 5 – 3,1; 6 – 0 на примере различных красителей

Исходя из рисунков 4.4 и 4.5, для Mo-модифицированных образцов  $\text{TiO}_2$ , как и для W-модифицированного диоксида титана, наблюдается прямая корреляция между массой сорбированного красителя (на единицу массы катализатора) и ФКА.

Mo-модифицированные образцы  $\text{TiO}_2$  демонстрируют более высокую ФКА по сравнению с коммерческим фотокатализатором P25 (Degussa) и немодифицированным  $\text{TiO}_2$  аналогичного происхождения. Эффективность зависит от типа загрязнителя и условий термообработки. Так, для ферроина и метиленового синего максимальная адсорбционная способность и ФКА наблюдаются у образцов с содержанием Mo 1,3-3,1 мас. %, термообработанных при 800 °C, при деструкции анилина максимальная ФКА достигается при низких концентрациях Mo (0,3-0,8 мас. %) в образцах, прокалённых при 500-600 °C. ФКА Mo-модифицированного диоксида титана избирательна и зависит от природы загрязнителя и фазового состава ФК (анатаз, рутил, оксиды Mo).

Данные по изучению ФКА Mo-модифицированных материалов показали, что образец 600-Mo-3,1 является наиболее оптимальным при деструкции ферроина и метиленового синего, поэтому его протестировали в многоциклическом режиме (рисунок 4.6). ФК без температурной регенерации (сушка при 80 °C) после каждого цикла показывает снижение ФКА, которая к 4-му циклу падает до 2 %. Это может быть связано с блокировкой активных центров ФК продуктами разложения органического вещества, для деструкции которых необходимо больше времени (>2 часов). Регенерация ФК после каждого цикла (при 400-600 °C в течение 30 мин) способствует практически полному восстановлению его исходной ФКА, так как термообработка способствует удалению органических остатков.

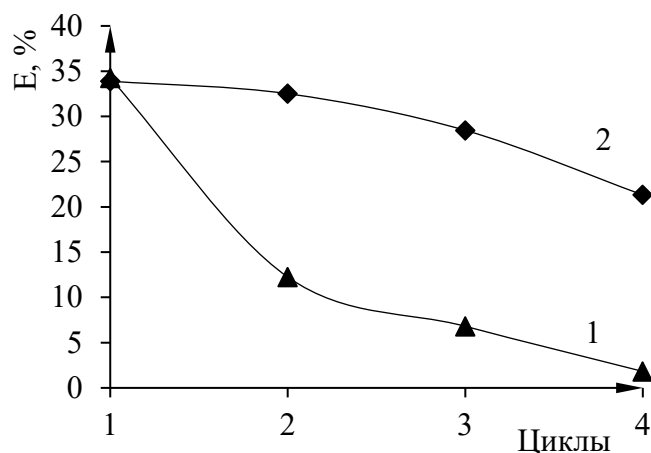


Рисунок 4.6 – Зависимость ФКА (E, %) образца 600-Mo-3,1 от количества циклов на примере ферроина. 1 – порошок после каждого цикла сушили при температуре 80 °С; 2 – порошок после каждого цикла регенерировали прокаливанием при температуре 600 °С

Введение Mo замедляет переход анатаза в рутил, сохраняя метастабильную фазу анатаза до 800 °С. Внедрение  $Mo^{6+}$  в решётку  $TiO_2$  создаёт дефекты, усиливающие генерацию активных радикалов ( $\cdot OH$ ,  $O_2^-$ ). Образование оксидов Mo ( $MoO_3$ ,  $MoO_2$ ) при высоких температурах (>600 °С) может влиять на электронные свойства системы. Mo-модифицированный диоксид титана эффективен для очистки воды от специфических загрязнителей (анилин, красители) при условии подбора оптимальных параметров (концентрация Mo, температура прокаливания) ФК. Тем не менее, синтезированные ФК применимы для широкого спектра органических соединений, однако требуют индивидуального подхода к регенерации.

Таким образом, Mo-модификация  $TiO_2$  повышает ФКА за счёт замедления перехода анатаза в рутил и управления его фазовым составом. Регенерация прокаливанием при 600 °С позволяет многократно использовать катализатор без значительной потери активности. Материал перспективен для создания систем очистки воды с учётом специфики загрязнений [204].

В перспективе целесообразны работы в области оптимизации концентрации Mo и режимов термообработки под конкретные типы

загрязнителей. Отдельно целесообразны работы по исследованию синергии Mo с другими модификаторами (например, W, V) для расширения диапазона их применения.

### 4.3 ФКА Mn-модифицированного диоксида титана

Исследование ФКА проведено для образцов, термообработанных при 400-800 °С, в условиях сформированных кристаллических фаз и сохранения высокой удельной поверхности. Введение марганца в структуру TiO<sub>2</sub> обеспечивает сенсбилизацию материала в видимой области спектра, что повышает ФКА выше уровня коммерческого фотокатализатора P25 (Degussa).

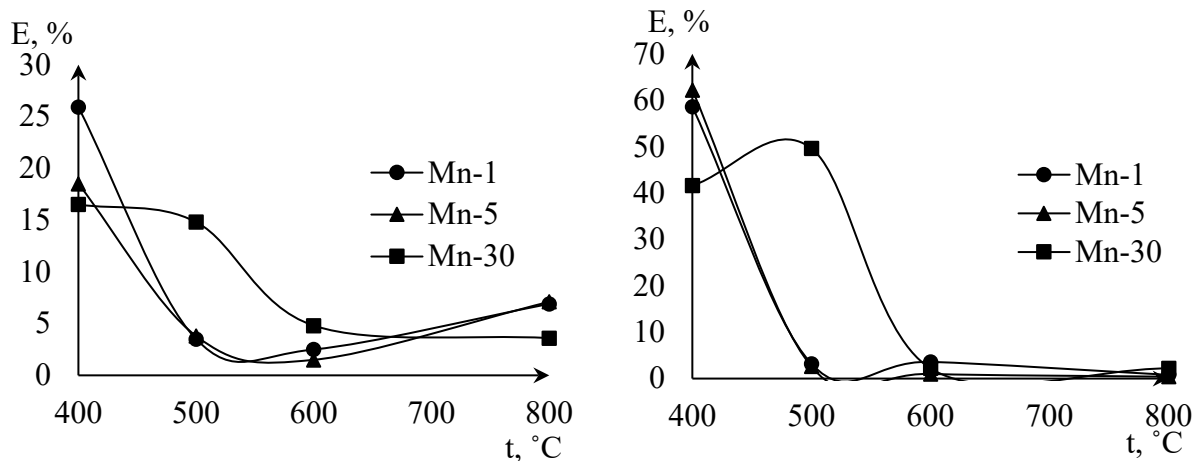
Эффективность ФК в процессах фотокаталитической деструкции органических соединений зависит от содержания марганца, комбинации фаз (анатаз, рутил, оксиды Mn) и пористости материала. При этом высокая ФКА не всегда коррелирует с максимальными значениями удельной поверхности материалов (таблица 4.3, рисунок 4.7).

Таблица 4.3 – Зависимость ФКА (E) образцов TiO<sub>2</sub> от степени модифицирования Mn, термообработки, удельной поверхности и фазового состава

Образец	РФА	S, м <sup>2</sup> /г	E, % при λ >400 нм		
			ферроин	МС	анилин
P25	85 % а, 15 % р	48,4	0	1,2	1,2
400-Mn-1	ам	246,9	25,9	58,6	8,3
500-Mn-1	69,3 % а, 30,7 % р	-	3,5	3,2	-
600-Mn-1	66 % а, 34 % р	16,0	2,5	3,6	34,1
800-Mn-1	р	0,90	6,9	0,8	45,9
400-Mn-5	ам	271,9	18,5	62,2	19,8
500-Mn-5	р	-	3,8	2,6	-
600-Mn-5	р, следы MnTiO <sub>3</sub>	3,29	1,5	1,0	30,4
800-Mn-5	р, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,56	7,1	0,4	61,23
400-Mn-30	ам	276	16,5	41,6	10,1
500-Mn-30	ам	-	14,8	49,6	-
550-Mn-30	р	-	10,3		-
600-Mn-30	р, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39,7	3,6	2,2	14,21
800-Mn-30	р, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnTiO <sub>3</sub>	5,37	6,1	2,2	32,56

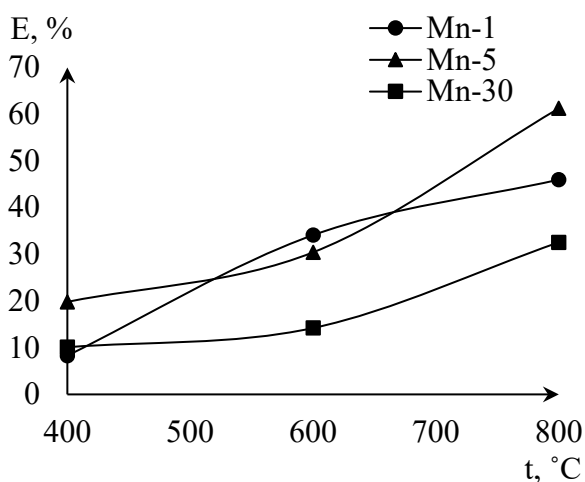
Примечание: «-» – не определяли, ам – рентгеноаморфная, а – анатаз, р – рутил

Также наблюдается селективность при фотокаталитической деструкции различных органических молекул. Так, степень деградации ферроина и метиленового синего (МС) при облучении видимым светом в присутствии ФК, термообработанных при  $>500$  °С, не превышает 10,3 %, в то время как анилин при аналогичных условиях разрушается на 61 %.



Ферроин

Метиленовый синий



Анилин

Рисунок 4.7 – Зависимость ФКА (E, %)  $\text{TiO}_2$  от температуры термообработки при содержании Mn в диоксиде титана, мас. %: 1 – 1; 2 – 5; 3 – 30 на примере различных красителей

Динамика ФКА при различных температурах для различных органических веществ отличается. Так, при температуре термообработки ФК

400 °С наблюдается высокая ФКА при фотокаталитической деструкции ферроина и метиленового синего, резко снижающаяся по мере повышения температуры термообработки ФК, за исключением образца с 30 мас. % Mn, который сохраняет высокую активность в интервале 500-600 °С. ФКА при деструкции анилина при 400 °С низка, однако применение в качестве ФК образцов, прокалённых при температуре 800 °С, обеспечивает максимальные значения ФКА при деструкции анилина, которая при этих условиях минимальна для ферроина и метиленового синего.

ФКА исследованных материалов носит селективный характер по отношению к различным красителям, что, вероятно, связано с различными значениями редокс-потенциалов разлагаемых объектов [205-207]. Различия в окислительно-восстановительных свойствах загрязнителей влияют на взаимодействие с активными центрами катализатора. Mn-модификация изменяет электростатические характеристики TiO<sub>2</sub>, что может определять избирательность ФКА.

Стоит отметить, что согласно исследованию [208], Mn-модифицированный диоксид титана может быть перспективен в качестве анодного материала литий-ионных аккумуляторов благодаря высокой обратимой ёмкости, устойчивости к циклированию и совместимости с технологиями производства аккумуляторов.

Mn-модифицированные образцы диоксида титана, в сравнении с коммерческим ФК P25, обладают повышенной ФКА с максимальными значениями при температуре термообработки до 500 °С. Обособление Mn-содержащих фаз при дальнейшей термообработке (>500 °С) приводит к резкому снижению ФКА по отношению к ферроину и метиленовому синему [209]. При деградации анилина ФКА увеличивается по мере роста температуры термообработки ФК.

#### 4.4 Адсорбционная способность и ФКА V-модифицированного диоксида титана

Экспериментальные данные по адсорбционной способности и ФКА V-модифицированного  $\text{TiO}_2$  при деградации ферроина и метиленового синего под видимым светом представлены в таблице 4.4 и на рисунках 4.8, 4.9.

Максимальными значениями адсорбции и ФКА обладает образец, содержащий 5 мас. % V и прокалённый при 600 °С, при этом не происходит обособления  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Фазовый состав данного образца: 88 % анатаза и 12 % рутила, ванадий распределён в структуре диоксида титана как замещающая примесь  $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$  (таблица 3.4).

В целом, V-модифицированные образцы превосходят по своей ФКА коммерческий фотокатализатор P25 (Degussa) и немодифицированный  $\text{TiO}_2$ .

Таблица 4.4 – Зависимость адсорбционной способности (А) и ФКА (Е) образцов  $\text{TiO}_2$  от степени модифицирования V, температуры термообработки, удельной поверхности и фазового состава

Образец	t, °С	РФА	S, м <sup>2</sup> /г	А, мг/г	Е, %	А, мг/г	Е, %
				Ферроин (С = 100 мг/л)	МС (С = 50 мг/л)	МС (С = 50 мг/л)	МС (С = 50 мг/л)
P25	-	а, р	48,4	0	0	0	1,2
400-V-0	400	ам, а	250,3	9,09	26,63	11,12	74,6
600-V-0	600	а	51,1	0,51	0	1,07	6,28
800-V-0	800	а	18,0	1,04	4,11	3,17	14,98
400-V-2,5	400	а	174,0	10,04	19,77	17,1	66,92
600-V-2,5	600	а	22,0	8,46	15,95	16,01	59,32
800-V-2,5	800	р, б	3,0	3,87	6,75	5,31	20,69
400-V-5	400	ам, а	177,3	15,42	35,5	22,25	83,61
600-V-5	600	а, р	20,9	21,98	40,92	24,38	91,28
800-V-5	800	р	0,6	4,79	11,04	4,99	27,03
400-V-10	400	а	124,9	18,76	57,26	23,31	87,9
600-V-10	600	а, р, $\text{V}_2\text{O}_5$	6,9	10,77	24,52	12,68	64,31
800-V-10	800	р	0,5	3,22	10,24	5,18	7,98
400-V-20	400	а, ам	74,6	26,93	58,79	24,66	93,3
600-V-20	600	а, р, $\text{V}_2\text{O}_5$	6,1	12,29	26,86	13,91	59,07
800-V-20	800	р, $\text{V}_2\text{O}_5$ , а	0,07	2,35	6,61	5,45	13,73

Примечание: ам – рентгеноаморфная, а – анатаз, р – рутил, б – брукит

Как и ранее, наблюдается симбатная зависимость между величинами адсорбции и ФКА образцов. Изучение этих параметров отражает суммарное влияние степени модифицирования, сочетания структурных компонентов и текстуры порошков, которая зависит от условий термообработки ФК, причём нелинейно. Высокие значения адсорбции и ФКА не всегда определяются более развитой поверхностью исследуемых образцов.

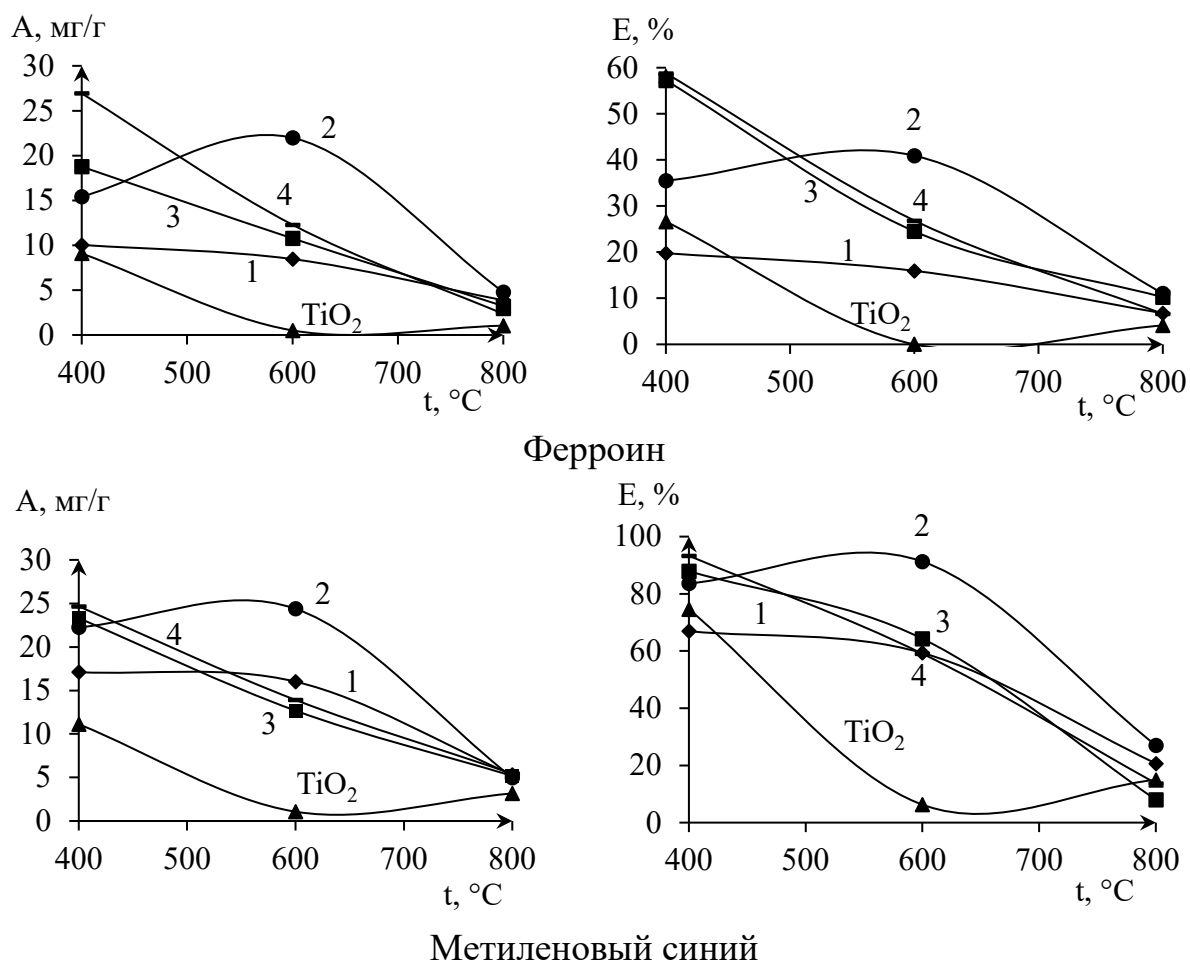


Рисунок 4.8 – Зависимости адсорбции (A, мг/г) красителя от температуры термообработки при содержании V в диоксиде титана, мас. %: 1 – 2,5, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 20

Рисунок 4.9 – Зависимости ФКА (E, %) фотокатализаторов от температуры термообработки при содержании V в диоксиде титана, мас. %: 1 – 2,5, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 20 на примере различных красителей

Так, при температуре термообработки 400 °С наблюдается высокая степень адсорбционной способности и ФКА, однако она связана с высокой степенью аморфности материалов при этой температуре, которые не могут считаться стабильными ФК, наблюдаемое не имеет отношения к фотокатализу. При температуре термообработки 600 °С ФК имеют оптимальный баланс фаз (анатаз/рутил) с сохранением высоких значений удельной поверхности (20,9 м<sup>2</sup>/г). При температурах термообработки выше 600 °С наблюдается снижение ФКА, что связано с ростом доли рутила и обособлением фазы V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (таблицы 3.4, 4.4, рисунок 3.20).

Удельная поверхность образцов не является ключевым фактором, так например, образцы 600-V-10 и 600-V-20 имеют сопоставимую поверхность, но меньшую ФКА из-за происходящих при высоком модифицировании фазовых изменений.

Высокая эффективность для ферроина и МС сохраняется даже при различиях в редокс-потенциалах красителей [205-207].

Наилучшие значения ФКА по отношению к ферроину и МС проявил образец 600-V-5. На примере этого образца были проведены исследования по циклированию. По окончании каждого предыдущего цикла исследуемый образец отделяли и в одном случае сушили при температуре 80 °С в течение 60 мин, а в другом – регенерировали прокаливанием при температуре 600 °С в течение 15 мин. Результаты циклирования представлены на рисунке 4.10.

При циклировании наблюдается уменьшение ФКА (рисунок 4.10, кривая 1), связанное с отравлением активных центров фотокатализатора продуктами разложения, от которых можно избавиться за большее время и/или при температуре термообработки  $\geq 400$  °С. При сушке образца при 80 °С после каждого цикла он теряет способность к деструкции метиленового синего и к 3-му циклу его ФКА не превышает 3 %, в отличие от образцов, регенерированных при температуре 600 °С в течение 15 минут.

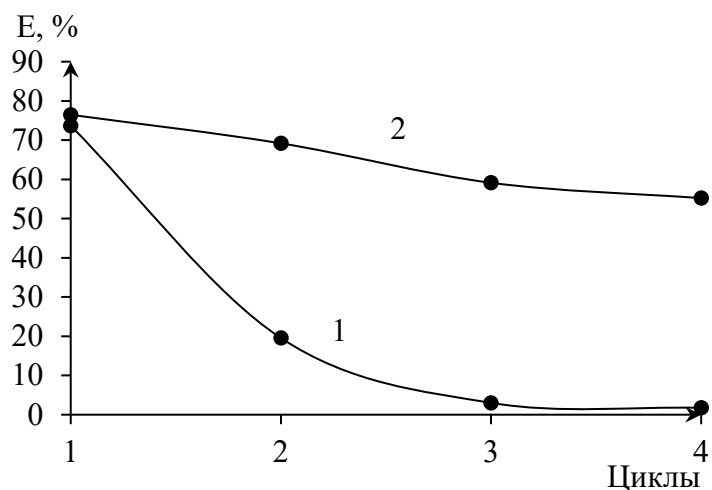


Рисунок 4.10 – Зависимости ФКА (E, %) образца 600-V-5 от количества циклов на примере метиленового синего: 1 – порошок после каждого цикла сушили при температуре 80 °С; 2 – порошок после каждого цикла регенерировали прокаливанием при температуре 600 °С (пределы допускаемой абсолютной погрешности спектрофотометра при измерении коэффициентов направленного пропускания  $\pm 1$  %)

Таким образом, наиболее оптимальными параметрами V-модифицированных образцов являются: модификация ванадием 5 мас. %; температура термообработки 600 °С; соотношение фаз анатаза (88 %) и рутила (12 %). Снижение ФКА при более высоких температурах обусловлено ростом доли рутила и обособлением фазы  $V_2O_5$ . При практическом применении стоит учитывать, что данные образцы универсальны по отношению к различным органическим соединениям, однако в процессе применения необходима регенерация ФК для полного восстановления ФКА.

Из вышеприведённых данных по изучению адсорбции красителей на модифицированных образцах диоксида титана независимо от модификатора наблюдается схожая зависимость. Обнаружено, что повышение температуры термообработки модифицированных вольфрамом, молибденом или ванадием образцов  $TiO_2$  с 400 до 600 °С приводит к росту адсорбционной способности по отношению к ферроину, метиленовому синему и анилину, несмотря на закономерное уменьшение удельной поверхности образцов. Данный эффект

объясняется химической модификацией поверхности: при 600 °С происходит дегидроксилирование, начало кристаллизации оксидов модификаторов ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) и их сегрегация на поверхность с образованием сильных кислотных центров Льюиса ( $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ) [155, 210], а также сдвиг изоэлектрической точки в кислую область, усиливающий электростатическое притяжение катионных молекул красителя [211]. Кроме того, формирование границ раздела фаз анатаз/рутил вносит вклад в создание дополнительных дефектных центров адсорбции [212]. В результате удельная адсорбционная активность на единицу площади резко возрастает, компенсируя потерю геометрической поверхности [179, 213, 214].

#### Выводы главы 4

1. Модифицирование  $\text{TiO}_2$  вольфрамом повышает его ФКА за счёт замедления перехода анатаза в рутил при умеренных температурах, когда не происходит значительного обособления фазы  $\text{WO}_3$ . Наибольшей ФКА обладают образцы 600-W-20 и 600-W-30. Регенерация прокаливанием при 600 °С позволяет многократно использовать ФК без значительной потери ФКА.
2. Мо-модификация  $\text{TiO}_2$  увеличивает температуру фазового перехода анатаз-рутил и тем самым повышает ФКА. Образцы 600-Mo-2,6 и 600-Mo-3,1 обладают наилучшими фотокаталитическими свойствами. Регенерация прокаливанием при 600 °С позволяет многократно использовать катализатор без значительной потери активности.
3. Mn-модифицированные образцы диоксида титана, в сравнении с коммерческим ФК P25, обладают повышенной ФКА с максимальными значениями при температуре термообработки до 500 °С. Обособление Mn-содержащих фаз при дальнейшей термообработке (>500 °С) приводит к резкому снижению ФКА по отношению к ферроину и метиленовому синему. При деградации анилина ФКА увеличивается по мере роста температуры термообработки.

4. Наиболее оптимальными параметрами V-модифицированных образцов  $\text{TiO}_2$  являются: модификация ванадием 5 мас. %; температура термообработки 600 °С; соотношение фаз анатаза (88 %) и рутила (12 %). Снижение ФКА при более высоких температурах обусловлено ростом доли рутила и обособлением фазы  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

5. Композиты на основе  $\text{TiO}_2$ , модифицированного W, Mo, Mn или V, перспективны для создания систем очистки воды с учётом специфики загрязнений. Наиболее перспективными материалами по результатам проведённых исследований являются образцы, модифицированные W или V и прокалённые при 600 °С.

## 5 ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ИНАКТИВАЦИЯ БАКТЕРИЙ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛУЧЕННЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ВИДИМЫМ СВЕТОМ

По результатам предыдущей главы, максимально эффективными фотокатализаторами в процессах деструкции различных органических веществ при облучении видимым светом являются образцы диоксида титана, модифицированного W или V, прокалённые при температуре 600 °С. Поэтому для расширения сфер применения, получения и углубления новых теоретических и практических знаний исследована возможность применения данных материалов в процессах фотокаталитической инактивации различной бактериальной микрофлоры, отличающейся строением и сложностью клеточных мембран.

Объектами изучения антибактериальной активности ФК являлись грамотрицательные бактерии *Pseudomonas fluorescens*, грамположительные бактерии *Micrococcus sp.* и грамположительные спорообразующие бактерии *Bacillus brevis* (как более устойчивые к внешним воздействиям).

Подразделение бактерий на грамположительные и грамотрицательные основано на разном восприятии красителей при окраске по методу, предложенному датским бактериологом Г. К. Грамом, которое определяется строением клеточной стенки микроорганизмов. Клеточная стенка грамотрицательных бактерий представляет собой структуру толщиной 14-18 нм. В ней выделяют внешнюю (наружную) мембрану (НМ) и тонкий пептидогликановый слой или муреиновый мешок. Клеточная стенка грамположительных бактерий представляет собой гомогенный слой толщиной 20-80 нм. Она состоит из многослойного пептидогликана (муреина), пронизанного молекулами тейхоевой и липотейхоевой кислот. Одной из основных функций клеточной стенки является защита бактериальной клетки от вредных воздействий окружающей среды [56].

Основные экспериментальные данные получены для диоксида титана, модифицированного вольфрамом. В таблицах 5.1-5.9 и на рисунках 5.1-5.13 показано изменение численности бактериальных клеток при облучении видимым светом искусственного или естественного происхождения при варьировании степени освещённости, времени, исходной численности бактериальных клеток и концентрации фотокаталитического материала.

В таблице 5.1 и на рисунке 5.1 продемонстрировано снижение численности грамотрицательных бактерий (*Pseudomonas fluorescens*) при облучении видимым светом искусственного происхождения ( $e = 4300$  лк) в присутствии ФК (образец 600-W-20). Концентрация ФК для всех образцов составила 2 мг/мл.

Таблица 5.1 – Изменение численности бактериальных клеток в зависимости от времени облучения в присутствии ФК (2 мг/мл),  $e = 4300$  лк

Образец	Численность бактериальных клеток, $\times 10^6$ кл/мл			
	Исходная	Через 3 ч	Через 6 ч	Через 24 ч
Контроль	1,0	10	60	171
P25	3,0	8,0	40	110
TiO <sub>2</sub>	1,4	1,1	2,0	1,2
600-W-20	2,0	1,5	0,65	0

Данные таблицы 5.1 и рисунка 5.1 показывают, что применение коммерческого ФК P25 фирмы Degussa не приводит к снижению численности бактерий, их активный рост продолжается, хотя и в меньшей степени, чем в контрольном опыте. При использовании немодифицированного диоксида титана наблюдается ингибирование роста численности бактерий, однако снижение относительно исходной численности незначительно.

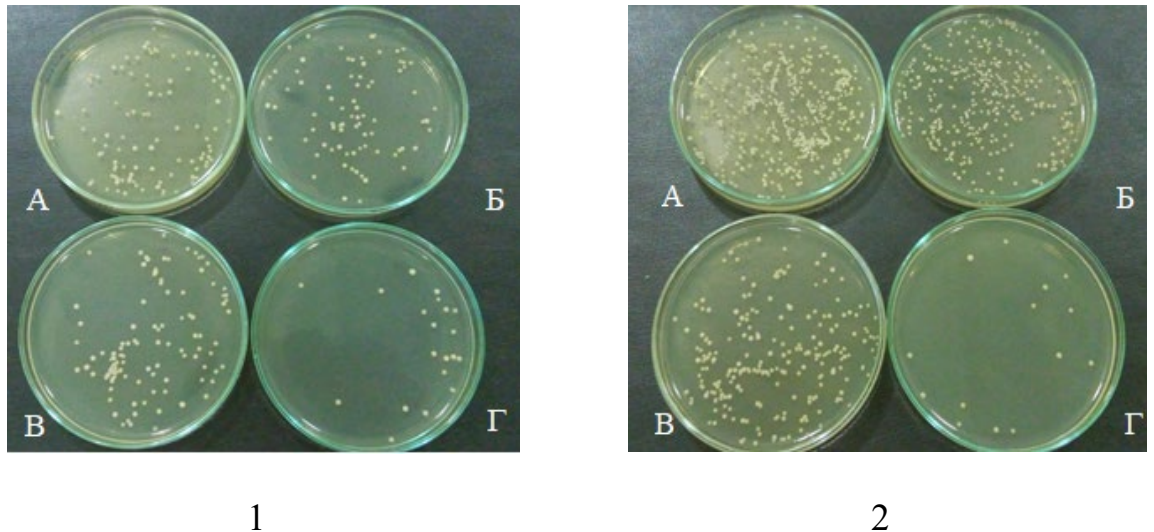


Рисунок 5.1 – Изображение колоний *Pseudomonas fluorescens* (*Ps. fl.*) при облучении в присутствии ФК. 1 – 3 часа облучения; 2 – 6 часов облучения. А – *Ps. fl.*; Б – *Ps. fl.* + P25; В – *Ps. fl.* + TiO<sub>2</sub>; Г – *Ps. fl.* + 600-W-20

Образец диоксида титана, модифицированного 20 мас. % W и прокалённого при 600 °С (600-W-20), вызывает значительное снижение бактериальной популяции уже через 6 часов облучения (рисунок 5.1), а через 24 часа – полностью инактивирует клетки.

При десятикратном увеличении исходной концентрации бактерий доза ФК 2 мг/мл становится недостаточной, но повышение концентрации ФК до 10 мг/мл обеспечивает полную деструкцию за 24 часа (таблица 5.2).

Таблица 5.2 – Изменение численности бактериальных клеток в зависимости от времени облучения в присутствии ФК (10 мг/мл),  $e = 4300$  лк

Образец	Численность бактериальных клеток, $\times 10^7$ кл/мл	
	Исходная	Через 24 ч
Контроль	6,7	367
P25	2,2	136
TiO <sub>2</sub>	1,5	130
600-W-20	1,4	0,001

Были проведены эксперименты по оптимизации параметров фотокатализа при инактивации бактерий. При изучении влияния

концентрации ФК и степени модифицирования вольфрамом было показано (таблица 5.3), что максимальная эффективность достигнута при применении диоксида титана, модифицированного 20 и 30 мас. % вольфрама и прокалённого при 600 °С (образцы 600-W-20 и 600-W-30). Образец 600-W-10 показал слабую активность. Таким образом, увеличение концентрации ФК усиливает антибактериальный эффект.

Таблица 5.3 – Изменение численности бактериальных клеток в зависимости от степени модифицирования вольфрамом и концентрации ФК.  $t = 3$  ч,  $e = 4300$  лк

Образец	Концентрация ФК, мг/мл					
	12,5		17,5		25	
	Численность бактериальных клеток, $\times 10^6$ кл/мл					
	Исходная	Конечная	Исходная	Конечная	Исходная	Конечная
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	20	200
600-W-5	-	-	-	-	13	302
600-W-10	-	-	100	80	-	-
600-W-20	61	21	50	0,03	30	0
600-W-30	51	1,7	90	0,006	20	0
Примечание: «-» – не определяли						

Ультразвуковая гомогенизация ФК, как видно из данных таблицы 5.4, приводит к увеличению эффективности ФК и сокращению времени инактивации до 2 часов.

Таблица 5.4 – Изменение численности бактериальных клеток в зависимости от степени модифицирования вольфрамом и концентрации ФК после ультразвуковой гомогенизации.  $t = 2$  ч,  $e = 4300$  лк

Образец	Концентрация ФК, мг/мл					
	5		10		25	
	Численность бактериальных клеток, $\times 10^6$ кл/мл					
	Исходная	Конечная	Исходная	Конечная	Исходная	Конечная
600-W-20	2,00	1,45	2,00	0,01	6,25	0,0028
600-W-30	1,85	1,20	-	-	6,50	0,00003

При концентрации ФК 5 мг/мл наблюдается снижение численности бактерий, а при увеличении концентрации ФК до 25 мг/мл – их полное устранение (таблица 5.4, рисунок 5.2).

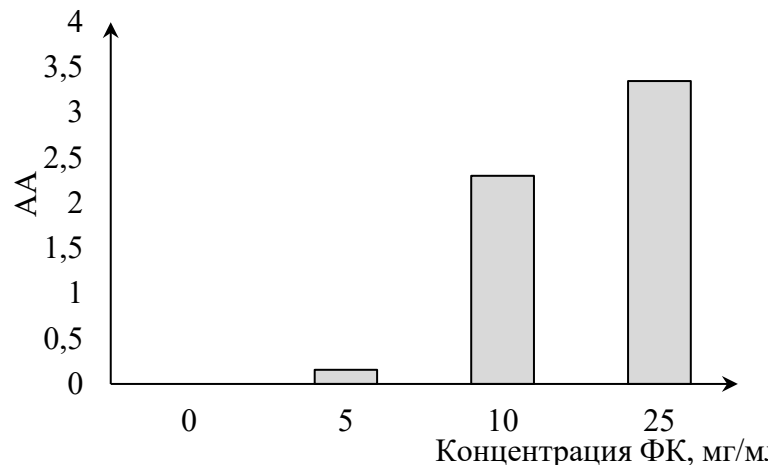


Рисунок 5.2 – Антибактериальная активность (AA) образца 600-W-20 при различных его концентрациях в бактериальных суспензиях, подвергнутых облучению ( $e = 4300$  лк)

Увеличение степени освещённости до 14500 лк ускоряет инактивацию бактериальных клеток. Например, при концентрации ФК (образец 600-W-20) 10 мг/мл наблюдается существенное снижение численности бактерий в первые 45 минут, полная инактивация достигается за 120 минут (рисунки 5.3, 5.4).

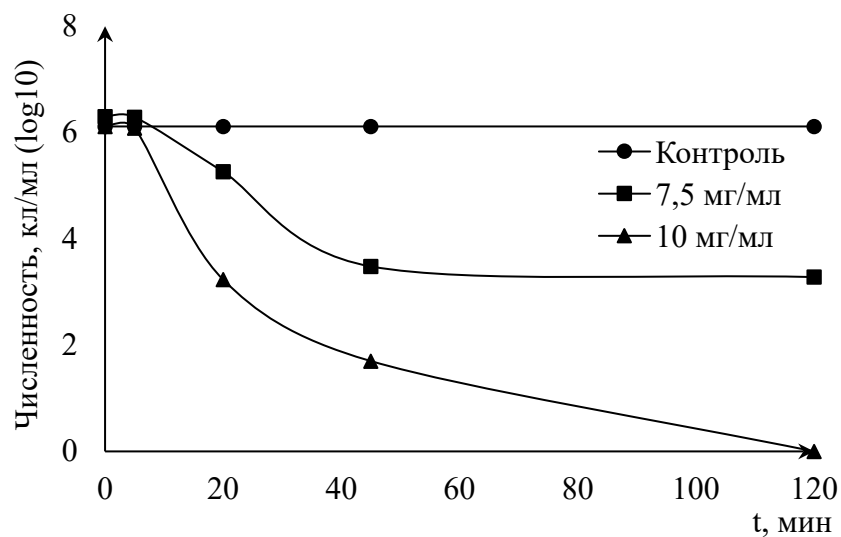
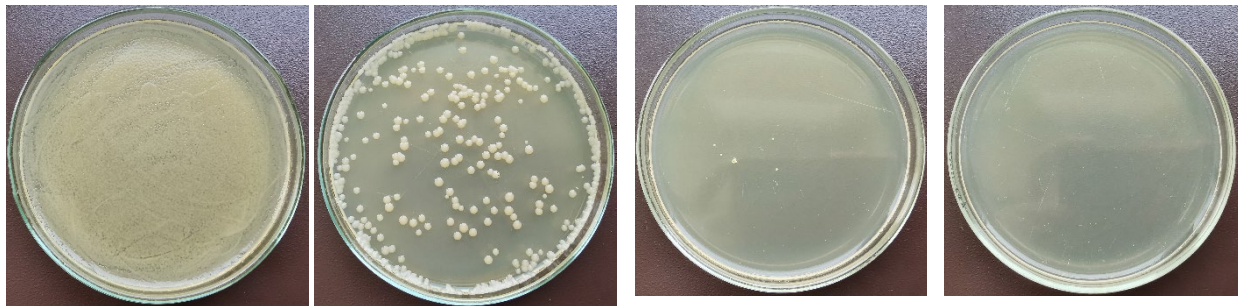


Рисунок 5.3 – Изменение численности бактериальных клеток в присутствии ФК 600-W-20 в единицу времени (t). Исходная численность бактерий  $2,0 \times 10^6$  кл/мл,  $e = 14500$  лк

Таким образом, увеличение степени освещённости ( $e$ ) на порядок приводит к существенному ускорению деструкции бактериальных клеток в присутствии ФК.



5 мин

20 мин

45 мин

120 мин

 $1,3 \times 10^6$  кл/мл $1,7 \times 10^3$  кл/мл

50 кл/мл

0 кл/мл

Рисунок 5.4 – Изображения колоний *Pseudomonas fluorescens* на чашке с агаром после облучения видимым светом ( $e = 14500$  лк) в присутствии ФК 600-W-20 (10 мг/мл). Исходная численность бактерий  $2,0 \times 10^6$  кл/мл

При варьировании исходной численности бактерий от  $10^2$  до  $10^8$  кл/мл эффективность фотокаталитической инактивации бактерий зависит от корректировки концентрации ФК. Например, при концентрации ФК 10 мг/мл и степени освещённости 10500 лк за 4 часа происходит снижение популяции бактерий на 2-3 порядка (таблица 5.5). Для малых концентраций ( $5,1 \times 10^2$ - $2,7 \times 10^3$  кл/мл) этой концентрации ФК достаточно для полной деструкции бактерий, тогда как при высокой бактериальной нагрузке требуется увеличение времени, дозы ФК или интенсивности света.

Таблица 5.5 – Эффективность ФК при различной исходной численности бактериальных клеток ( $e = 10500$  лк)

Численность бактериальных клеток, кл/мл		
Исходная	Контроль, через 4 часа	600-W-20, через 4 часа
$5,4 \times 10^8$	$7,6 \times 10^8$	$9,8 \times 10^6$
$4,1 \times 10^5$	$6,9 \times 10^5$	60
$3,2 \times 10^4$	$6,1 \times 10^4$	30
$2,7 \times 10^3$	$5,8 \times 10^3$	0
$5,1 \times 10^2$	$6,4 \times 10^2$	0

Выявлено, что образец 600-W-20, гомогенизированный ультразвуком, проявляет активность даже без облучения, что, вероятно, связано с предварительной активацией светом при хранении или инфракрасным излучением от оборудования. Однако без света эффект временный: через 100-120 минут численность бактерий возрастает, в отличие от опытов с облучением светом (рисунки 5.5, 5.6).

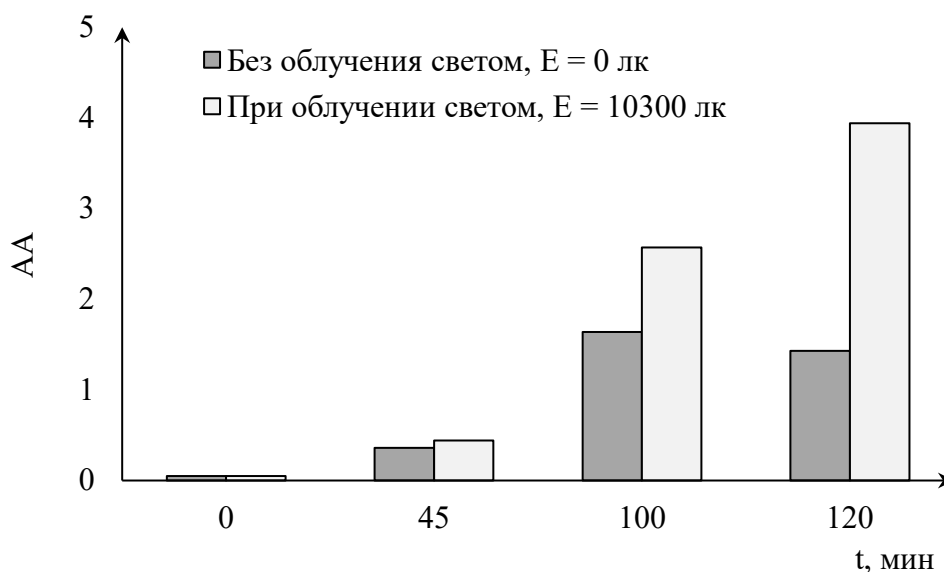
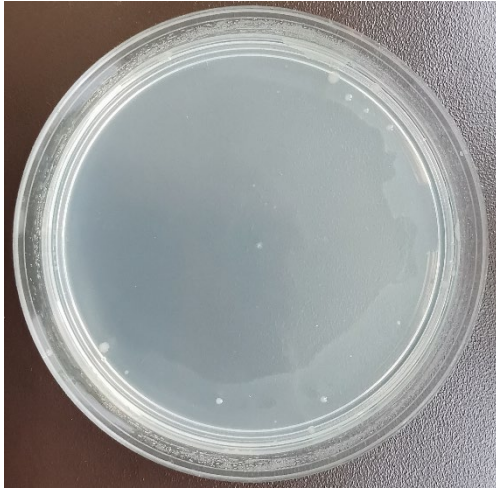


Рисунок 5.5 – Антибактериальная активность (AA) образца 600-W-20 (7,5 мг/мл) в деструкции бактериальных клеток при облучении и без облучения светом. Исходная численность бактериальных клеток  $1,3 \times 10^6$  кл/мл,  $e = 10500$  лк

Подобные наблюдения описывались в различных работах по изучению фотокаталитической деструкции бактериальных клеток с помощью ФК [24,

215]. А в работе [216] авторами показана высокая ФКА W-модифицированного диоксида титана в процессах разложения красителей при облучении светом с длиной волны  $> 900$  нм.



После облучения светом ( $e = 10500$  лк)

Численность бактерий 150 кл/мл



Без облучения светом ( $e = 0$  лк)

Численность бактерий 48000 кл/мл

Рисунок 5.6 – Изображения колоний *Pseudomonas fluorescens* на чашке с агаром после облучения ( $e = 10500$  лк) и без облучения ( $e = 0$  лк) в присутствии ФК 600-W-20 (7,5 мг/мл). Исходная численность бактериальных клеток  $1,3 \times 10^6$  кл/мл

На примере диоксида титана, модифицированного 20 мас. % W (образец 600-W-20) и прокалённого при  $600$  °С, показано, что с увеличением степени освещённости (рисунок 5.7) существенно увеличивается антибактериальная активность ФК [217].

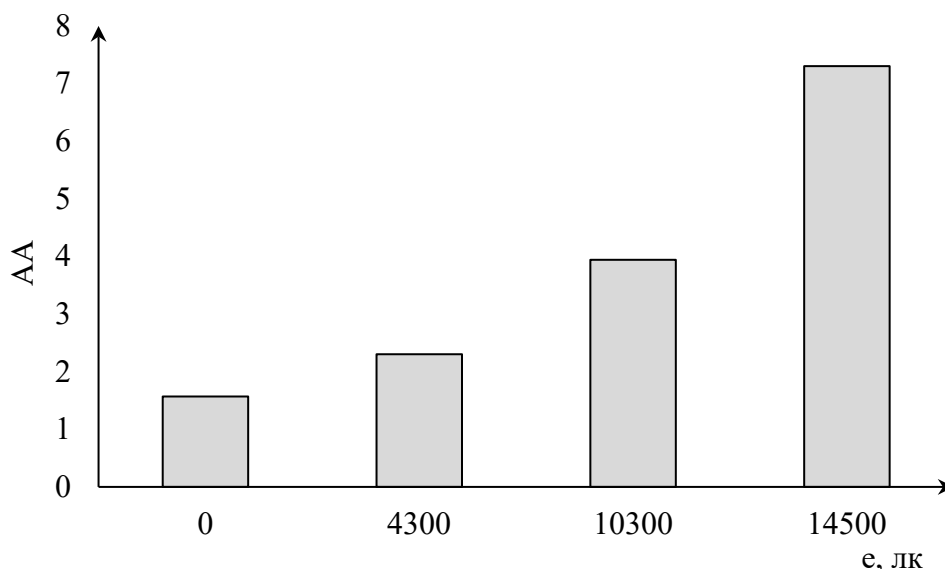


Рисунок 5.7 – Зависимость антибактериальной активности ФК (10 мг/мл) от степени освещённости. Время облучения 3 часа

В таблице 5.6 и на рисунках 5.8, 5.9 показано изменение численности грамположительных бактериальных клеток (*Micrococcus sp.*) при облучении видимым светом естественного происхождения ( $e = 14000$  лк) в присутствии ФК. При концентрации ФК 2 мг/мл происходит существенное снижение численности бактерий. Так, через 3 часа облучения видимым светом в присутствии 600-W-10 численность бактериальных клеток снижается на 60 %, а в присутствии 600-W-20 – на 85 %. Через 24 часа облучения численность бактериальных клеток стремится к нулю и снижается на 99,4 % и 99,9 % в присутствии 600-W-10 и 600-W-20 соответственно.

Таблица 5.6 – Изменение численности бактерий (*Micrococcus sp.*) в зависимости от времени облучения в присутствии ФК (2 мг/мл),  $e = 14000$  лк

Образец	Численность бактериальных клеток, $\times 10^5$ кл/мл			
	Исходная	Через 3 ч	Через 6 ч	Через 24 ч
600-W-10 (без УЗ)	$7 \pm 2$	$2,85 \pm 0,15$	$2,55 \pm 0,35$	$0,04 \pm 0,01$
600-W-10 (с УЗ)	$7 \pm 2$	$3,95 \pm 0,05$	$1,8 \pm 0,3$	$0,05 \pm 0,01$
600-W-20 (без УЗ)	$7 \pm 2$	$1,05 \pm 0,05$	$0,42 \pm 0,02$	$0,007 \pm 0,002$
600-W-20 (с УЗ)	$7 \pm 2$	$1 \pm 0,7$	$0,013 \pm 0,002$	$0,004 \pm 0,0005$

Предварительное диспергирование фотокатализаторов приводит к незначительному повышению эффективности дезактивации бактериальных клеток.

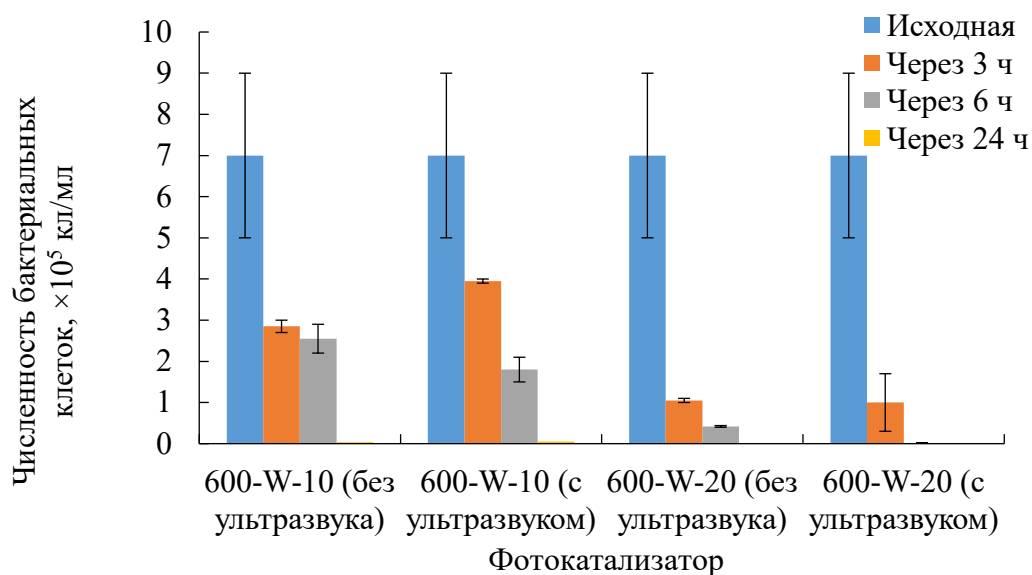


Рисунок 5.8 – Изменение численности бактериальных клеток в присутствии ФК (2 мг/мл) в единицу времени. Исходная численность бактерий  $7,0 \times 10^5$  кл/мл

Увеличение концентрации фотокатализатора с 2 до 5 мг/мл приводит к существенному улучшению фотокаталитической деструкции бактерий.

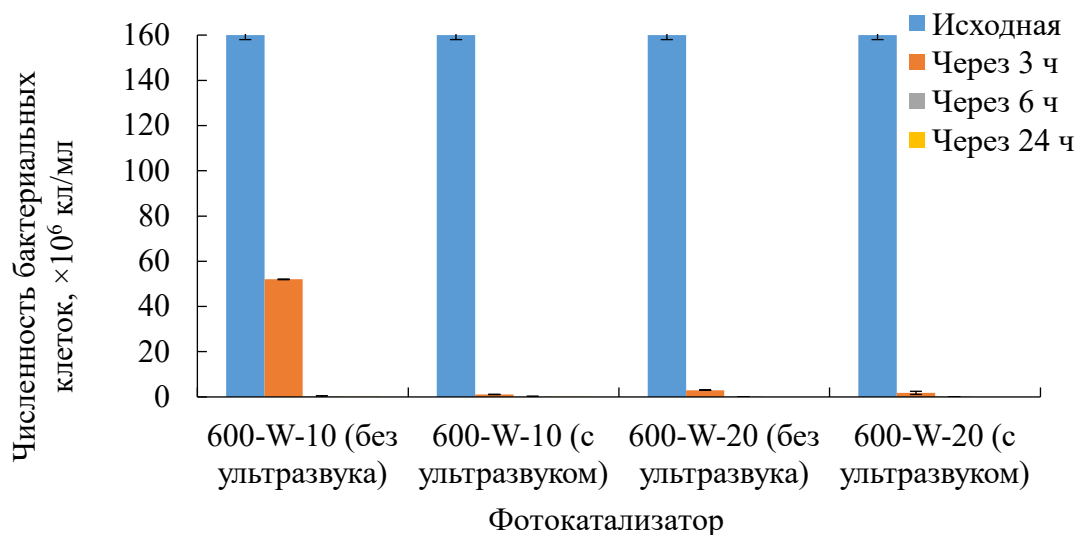


Рисунок 5.9 – Изменение численности бактериальных клеток в присутствии ФК (5 мг/мл) в единицу времени. Исходная численность бактерий  $1,6 \times 10^6$  кл/мл

На рисунке 5.10 представлен внешний вид бактериальных колоний после контакта с предварительно диспергированными ФК (концентрация ФК – 5 мг/мл) при облучении видимым светом естественного происхождения ( $e = 14000$  лк). Исходная численность бактериальных клеток составляла  $1.6 \times 10^6$  кл/мл. Через 6 часов количество бактериальных клеток снизилось на 99,9 %, через 24 часа колониеобразующих бактерий не обнаружено.

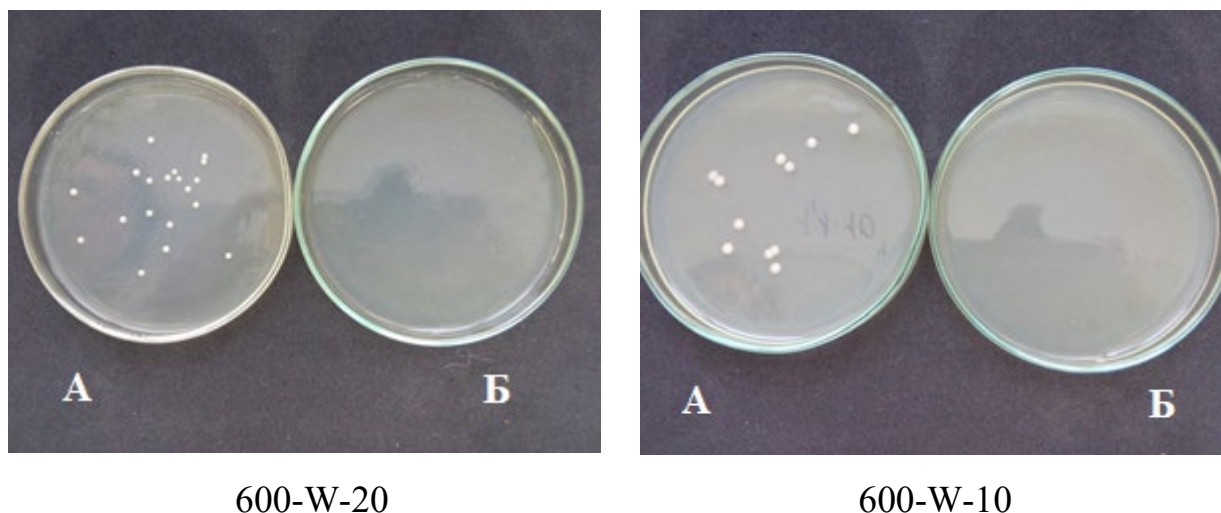


Рисунок 5.10 – Численность колоний *Micrococcus sp.* (первое разведение) в опыте с фотокатализаторами W-20 и W-10 в концентрации 5 мг/мл. А – через 6 ч, Б – 24 ч. Исходная численность бактерий  $1,6 \times 10^6$  кл/мл

В таблицах 5.7, 5.8 и на рисунках 5.11, 5.12 показано изменение численности грамположительных спорообразующих бактерий (*Bacillus brevis*) при облучении видимым светом искусственного происхождения ( $e = 2800$  лк) в присутствии ФК. В первые 3 часа облучения численность бактерий снижается более чем на 40 %, через 24 часа облучения численность бактерий снижается более чем на 78 %. Предполагается, что дальнейший контакт бактериальной суспензии с ФК при облучении светом приведёт к полной деструкции бактериальных клеток.

Таблица 5.7 – Изменение численности бактерий *Bacillus brevis* в зависимости от времени облучения в присутствии ФК (10 мг/мл),  $e = 2800$  лк

Образец	Численность бактериальных клеток, $\times 10^4$ кл/мл			
	Исходная	Через 3 ч	Через 6 ч	Через 24 ч
600-W-10	8,5 $\pm$ 1,5	5 $\pm$ 0,2	3,8 $\pm$ 0,1	2 $\pm$ 0,7
600-W-20	8,5 $\pm$ 1,5	5,65 $\pm$ 1,35	4,65 $\pm$ 1,65	1,8 $\pm$ 0,4

Как видно из рисунка 5.11, образцы диоксида титана, модифицированного 10 или 20 мас. % вольфрама, по отношению к бактериям *Bacillus brevis* проявляют схожую активность.

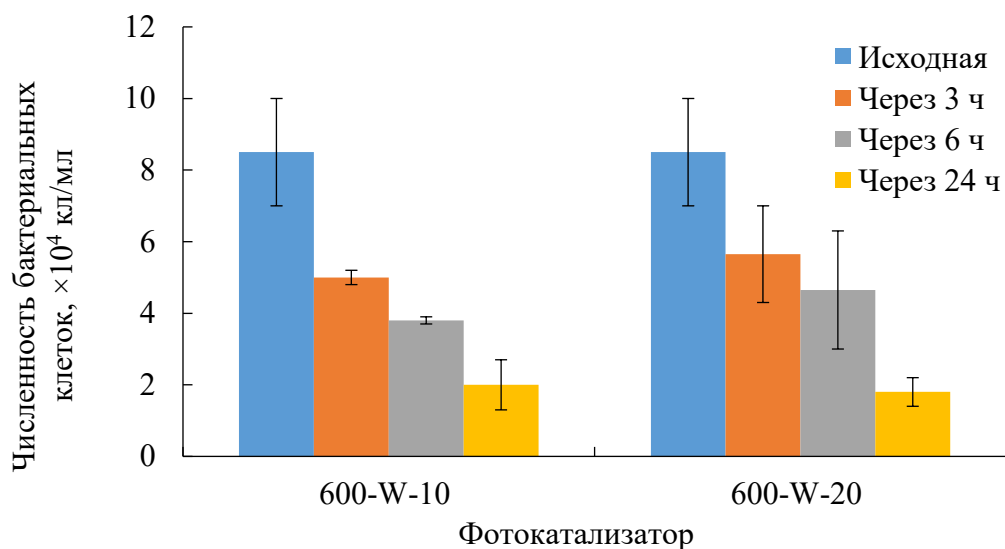


Рисунок 5.11 – Изменение численности бактериальных клеток в присутствии ФК (10 мг/мл) в единицу времени. Исходная численность бактерий  $8,5 \times 10^4$  кл/мл

Увеличение степени освещённости (солнечный свет,  $e = 43000$  лк) приводит к существенному улучшению фотокаталитической инактивации грамположительных бактерий *Bacillus brevis* (таблица 5.8, рисунок 5.12). За первые 3 часа контакта с ФК численность бактерий снижается на  $>90\%$ , через 24 часа численность бактерий снижается на  $>98\%$ . Увеличение времени

облучения в присутствии ФК ожидаемо должно привести к полной деструкции бактерий.

Таблица 5.8 – Изменение численности бактерий *Bacillus brevis* в зависимости от времени облучения в присутствии ФК (10 мг/мл),  $e = 43000$  лк

Образец	Численность, $\times 10^4$ кл/мл			
	Исходная	Через 3 ч	Через 6 ч	Через 24 ч
600-W-10 (с УЗ)	10,5 $\pm$ 1,5	1,1 $\pm$ 0,1	1,25 $\pm$ 0,75	0,57 $\pm$ 0,07
600-W-10 (без УЗ)	10,5 $\pm$ 1,5	0,45 $\pm$ 0,05	0,4 $\pm$ 0,1	0,05 $\pm$ 0,01
600-W-20 (с УЗ)	10,5 $\pm$ 1,5	1,1 $\pm$ 0,1	0,45 $\pm$ 0,05	0,28 $\pm$ 0,22
600-W-20 (без УЗ)	10,5 $\pm$ 1,5	1,15 $\pm$ 0,15	0,65 $\pm$ 0,35	0,13 $\pm$ 0,01

Из рисунка 5.12 видно, что ультразвуковое диспергирование ФК не существенно влияет на его эффективность в процессе фотокаталитической инактивации грамположительных бактерий *Bacillus brevis*.

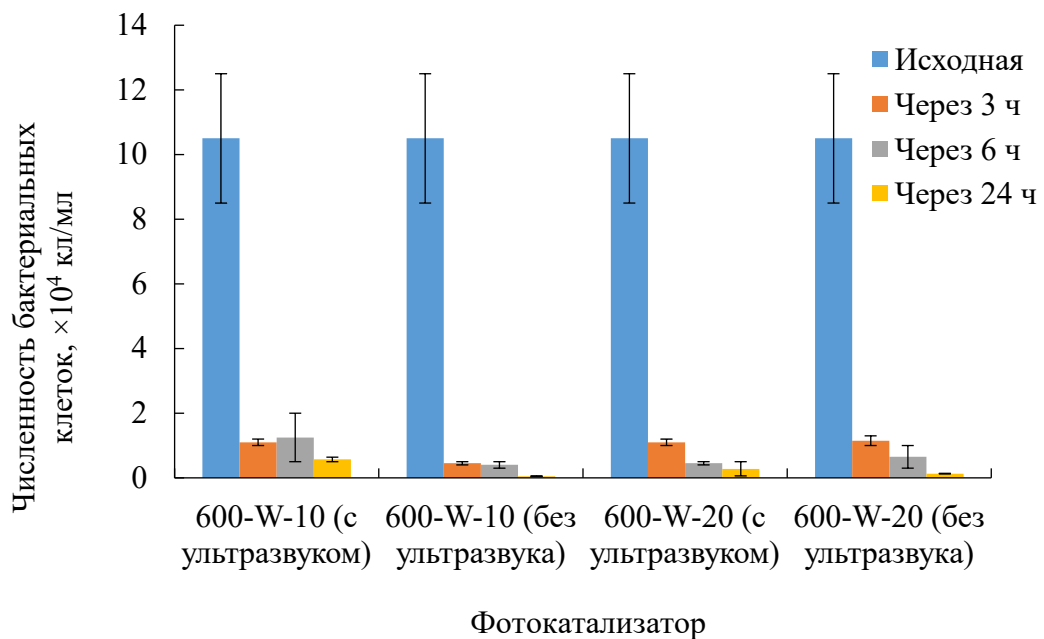


Рисунок 5.12 – Изменение численности бактериальных клеток в присутствии ФК (10 мг/мл) в единицу времени. Исходная численность бактерий  $10,5 \times 10^4$  кл/мл

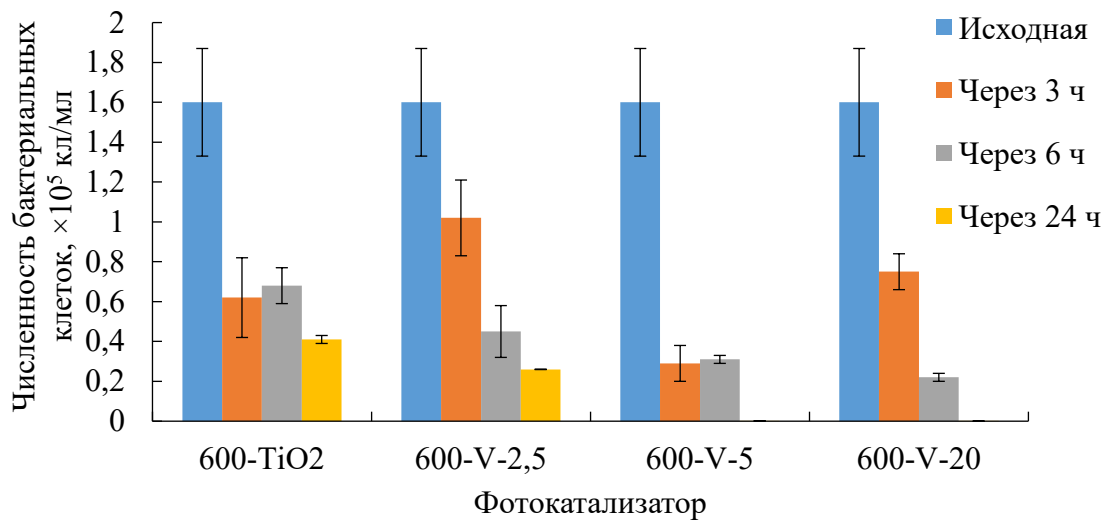
Проверка антибактериальной активности ванадий-модифицированных образцов диоксида титана при облучении видимым светом также показала их эффективность в процессе фотокаталитической инактивации и деструкции бактериальной микрофлоры, результаты приведены в таблицах 5.9, 5.10 и на рисунках 5.13, 5.14.

Таблица 5.9 – Изменение численности бактерий *Pseudomonas fluorescens* в зависимости от времени облучения в присутствии ФК,  $e = 2800$  лк

Образец	Численность бактериальных клеток, $\times 10^5$ кл/мл			
	Концентрация ФК 2 мг/мл			
	Исходная	3 ч	6 ч	24 ч
600-TiO <sub>2</sub>	1,6 ± 0,27	0,62 ± 0,2	0,68 ± 0,09	0,41 ± 0,02
600-V-2,5	1,6 ± 0,27	1,02 ± 0,19	0,45 ± 0,13	0,26 ± 0,001
600-V-5	1,6 ± 0,27	0,29 ± 0,09	0,31 ± 0,02	0,001 ± 0,0001
600-V-20	1,6 ± 0,27	0,75 ± 0,09	0,22 ± 0,02	0,00007 ± 0,000003
	Концентрация ФК 5 мг/мл			
600-TiO <sub>2</sub>	2,13 ± 0,19	0,38 ± 0,2	0,47 ± 0,06	0,16 ± 0,05
600-V-2,5	2,13 ± 0,19	1,27 ± 0,2	0,68 ± 0,26	0,013 ± 0,0077
600-V-5	2,13 ± 0,19	0,25 ± 0,05	0,2 ± 0,02	0,00008 ± 0,000005
600-V-20	2,13 ± 0,19	0,6 ± 0,005	0,16 ± 0,07	0,00008 ± 0,000004

Как видно из таблицы 5.9 и рисунка 5.13, в первые 3 часа облучения в присутствии ФК наблюдается существенное снижение численности бактерий *Pseudomonas fluorescens*, особенно заметное при использовании в качестве ФК образца 600-V-5. Численность бактерий снижается более чем на 80 %, через 24 часа – на 99,9 %. Увеличение концентрации ФК приводит к повышению эффективности фотокаталитической инактивации бактерий, при этом через 24 часа численность бактерий стремится к нулю.

А



Б

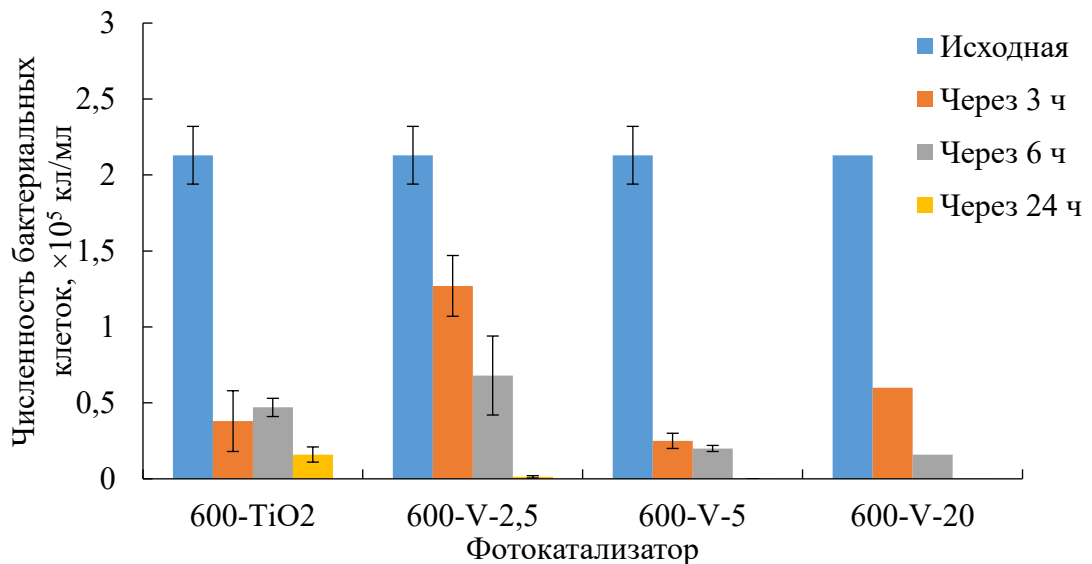
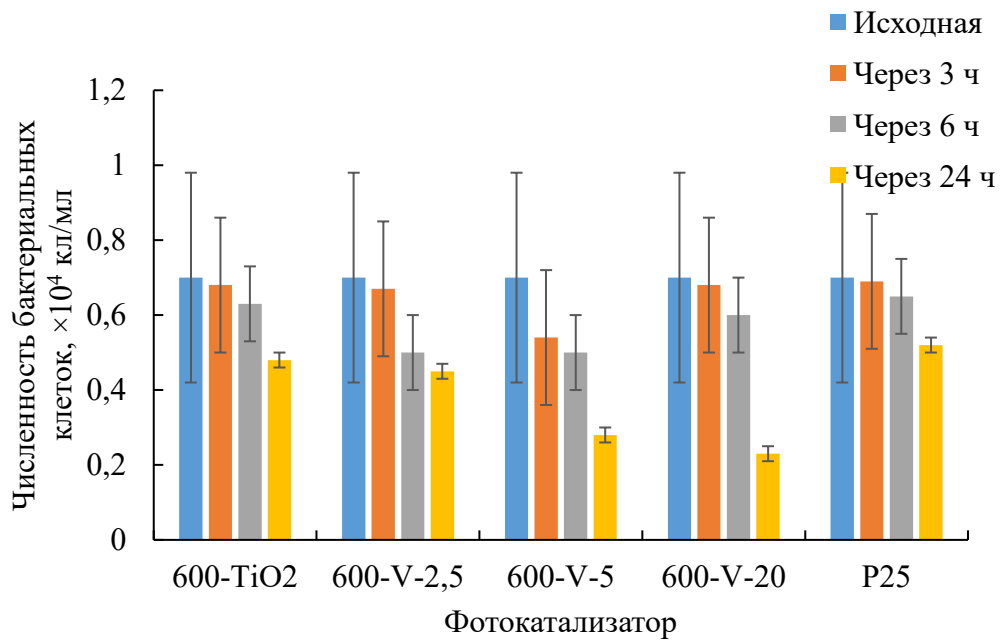


Рисунок 5.13 – Изменение численности бактериальных клеток *Pseudomonas fluorescens* в присутствии ФК (А – 2 мг/мл, Б – 5 мг/мл) в единицу времени.

Исходная численность бактерий: А –  $1,6 \times 10^5$  кл/мл, Б –  $2,1 \times 10^5$  кл/мл

По отношению к грамположительным бактериям *Bacillus brevis* V-модифицированные ФК также оказались эффективны. Так, в первые 3 часа облучения численность бактерий снижается на >70 %, через 24 часа – на >90 % (рисунок 5.14, таблица 5.10).

А



Б

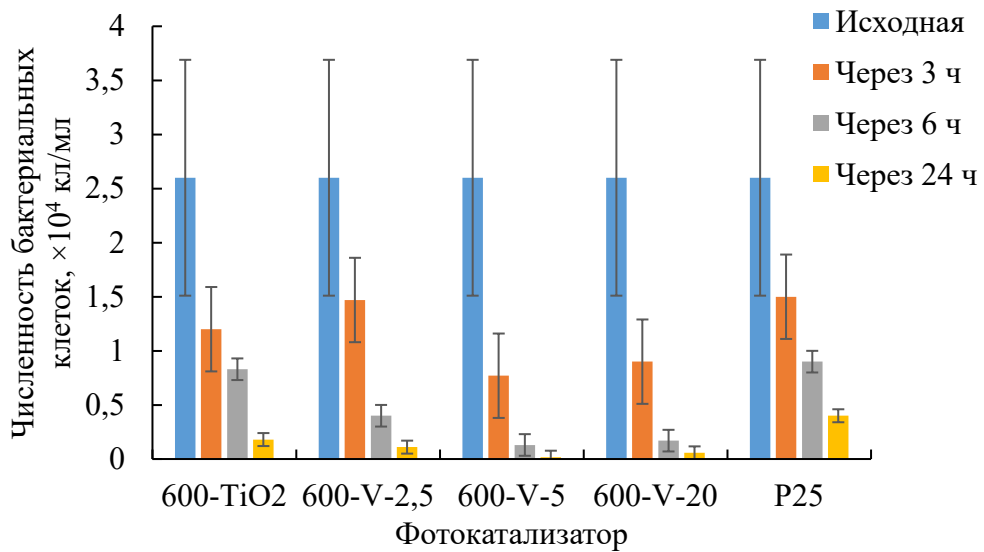


Рисунок 5.14 – Изменение численности бактериальных клеток *Bacillus brevis* в присутствии ФК (А – 2 мг/мл, Б – 5 мг/мл) в единицу времени. Исходная численность бактерий: А –  $0,7 \times 10^4$  кл/мл, Б –  $2,6 \times 10^4$  кл/мл

Таблица 5.10 – Изменение численности бактерий *Bacillus brevis* в зависимости от времени облучения в присутствии ФК,  $e = 50000$  лк

Образец	Численность бактериальных клеток, $\times 10^4$ кл/мл			
	Концентрация ФК 2 мг/мл			
	Исходная	3 ч	6 ч	24 ч
600-TiO <sub>2</sub>	0,7 $\pm$ 0,28	0,68 $\pm$ 0,14	0,63 $\pm$ 0,2	0,48 $\pm$ 0,1
600-V-2,5	0,7 $\pm$ 0,28	0,67 $\pm$ 0,18	0,5 $\pm$ 0,1	0,45 $\pm$ 0,09
600-V-5	0,7 $\pm$ 0,28	0,54 $\pm$ 0,25	0,5 $\pm$ 0,19	0,28 $\pm$ 0,02
600-V-20	0,7 $\pm$ 0,28	0,68 $\pm$ 0,1	0,6 $\pm$ 0,25	0,23 $\pm$ 0,027
P25	0,7 $\pm$ 0,28	0,69 $\pm$ 0,09	0,65 $\pm$ 0,22	0,52 $\pm$ 0,06
	Концентрация ФК 5 мг/мл			
600-TiO <sub>2</sub>	2,6 $\pm$ 1,09	1,2 $\pm$ 0,1	0,83 $\pm$ 0,14	0,18 $\pm$ 0,008
600-V-2,5	2,6 $\pm$ 1,09	1,47 $\pm$ 0,39	0,4 $\pm$ 0,1	0,11 $\pm$ 0,06
600-V-5	2,6 $\pm$ 1,09	0,77 $\pm$ 0,2	0,13 $\pm$ 0,04	0,017 $\pm$ 0,004
600-V-20	2,6 $\pm$ 1,09	0,9 $\pm$ 0,07	0,17 $\pm$ 0,08	0,057 $\pm$ 0,027
P25	2,6 $\pm$ 1,09	1,5 $\pm$ 0,33	0,9 $\pm$ 0,15	0,4 $\pm$ 0,11

Таким образом, эффективность ФК в процессе фотокаталитической инактивации бактерий обусловлена сочетанием ряда факторов: модификация диоксида титана вольфрамом или ванадием усиливает его фотокаталитические свойства, особенно при содержании вольфрама – 20-30 мас. %, а ванадия – 5 или 20 мас. %; гомогенизация улучшает контакт ФК с клетками, что способствует увеличению эффективности ФК; интенсивность света и время экспозиции прямо влияют на скорость инактивации и деструкции бактерий в присутствии ФК; концентрация ФК требует адаптации к исходной бактериальной нагрузке. Разработанные ФК на основе диоксида титана, модифицированного вольфрамом или ванадием, эффективны в процессе фотокаталитической инактивации и деструкции грамотрицательных и грамположительных бактерий, в том числе спорообразующих.

Все полученные результаты согласуются с литературными данными, где подчёркивается роль модификации диоксида титана и условий его активации. Комбинируя параметры (концентрация ФК, освещённость и время), можно оптимизировать процесс для конкретных условий, минимизируя затраты ресурсов.

### Выводы главы 5

1. Фотокаталитические материалы на основе  $\text{TiO}_2$ , модифицированного W, проявляют антибактериальные свойства при облучении видимым светом по отношению к грамотрицательным и грамположительным бактериям. Высокое содержание модификатора (20-30 %) позволяет достичь полной инактивации бактерий в течение 24 часов облучения.
2. Отношение концентрации ФК к исходной концентрации бактерий в бактериальной суспензии, степень освещённости, ультразвуковое диспергирование оказывают существенное влияние на скорость фотокаталитической инактивации.
3. V-модифицированный  $\text{TiO}_2$  (5 и 20 мас. % V) инактивирует грамотрицательные бактериальные клетки в течение 24 часов облучения видимым светом даже при небольшой (2 мг/мл) концентрации ФК.
4. Комбинируя параметры (концентрация ФК, освещённость и время), можно оптимизировать процесс инактивации бактерий для конкретных условий, минимизируя затраты ресурсов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Синтезированы фотокатализаторы на основе  $\text{TiO}_2$ , модифицированного иновалентными катионами (W, Mo, Mn, V) в широком диапазоне концентраций (0,15-30 мас. %), из продуктов переработки титаносодержащего сырья.
2. Изучены фазовый и химический состав, удельная поверхность и адсорбционные свойства полученных фотокатализаторов. Показано, что введение модифицирующей добавки в диоксид титана, за исключением Mn, увеличивает температуру перехода анатаза в рутил, а высокая удельная поверхность сохраняется даже при термообработке порошков при 600 °С, что положительно влияет на их адсорбционные и фотокаталитические свойства.
3. Изучение спектров диффузионного отражения порошков и расчёт на их основе  $E_g$  фотокатализаторов показал, что введение W, Mo и V в структуру диоксида титана приводит к снижению его  $E_g$ , обеспечивая ФКА при облучении светом видимого диапазона.
4. Изучены фотокаталитические свойства порошков на примере различных красителей при облучении видимым светом. В большинстве случаев адсорбция и ФКА находятся в корреляции друг с другом. Показано, что модифицирование диоксида титана приводит к расширению его спектральной фотовосприимчивости и повышению его фотокаталитических свойств. Все синтезированные образцы обладают большей ФКА, чем коммерческий ФК P25 фирмы Degussa и немодифицированный  $\text{TiO}_2$ .
5. Определено, что термообработка полученных материалов при 600 °С является оптимальной. При этой температуре происходит образование стабильных кристаллических фаз с преобладанием фазы анатаза, а отдельные фазы модификаторов еще не обособляются, при этом сохраняется высокая дисперсность порошков. Максимальной ФКА по отношению к красителям обладают образцы диоксида титана, модифицированного вольфрамом или ванадием в пределах 5-30 мас. %. Мо-модифицированные образцы также

обладают высокой ФКА при меньшей степени модифицирования – 1,5-3,1 мас. %. Степень деструкции красителей составляет от 60 до 96 %. Композиты на основе  $TiO_2$ , модифицированного W, Mo, Mn или V, перспективны для создания систем очистки воды с учётом специфики загрязнений.

6. На примере  $TiO_2$ , модифицированного W или V, показана возможность фотокаталитической инактивации грамотрицательных и грамположительных бактериальных клеток. Показана высокая эффективность синтезированных ФК в процессе фотокаталитической инактивации бактерий. Наилучшей эффективностью в процессе инактивации бактерий обладают образцы, прокалённые при 600 °С и модифицированные 20 мас. % вольфрама или 5 мас. % ванадия. Степень инактивации и деструкции в ряде случаев составляет 100 %. Она обусловлена сочетанием ряда факторов: гомогенизация улучшает контакт ФК с клетками, что способствует увеличению эффективности ФК; интенсивность света и время экспозиции прямо влияют на скорость инактивации и деструкции бактерий в присутствии ФК; концентрация ФК требует адаптации к исходной бактериальной нагрузке.

7. По результатам изучения фотокаталитической инактивации бактериальной микрофлоры с применением синтезированных ФК проведены их лабораторные испытания в процессе фотокаталитической доочистки хозяйственно-бытовых стоков в МУП «Энергия» и получен соответствующий акт (приложение), а также подана заявка на изобретение способа фотокаталитического обеззараживания воды [218].

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Szczepanik, B. Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants over Clay-TiO<sub>2</sub> Nanocomposites: A Review / B. Szczepanik // *Appl. Clay Sci.* – 2017. – Vol. 141. – P. 227-239.
2. Liang, Z. Effects of Degradation and Biostimulation on Phenolic Pollutants with Targeting Strains / Z. Liang, Y. Li, D. Zhao, P. Shang // *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* – 2018. – Vol. 170. – Article N. 022016.
3. Manasa, R. L. Wastewater: Sources of Pollutants and Its Remediation / R. L. Manasa, A. Mehta // *Environmental Biotechnology Vol. 2. Environmental Chemistry for a Sustainable World.* Springer, Cham. – 2020. – Vol. 45. – P. 197-219.
4. Zhuravlev, P. The Barrier Role of Wastewater Treatment Plants Against Opportunistic Bacteria / P. Zhuravlev, M. Morozova, D. Sedova, V. Zubtsov // *XV International Scientific Conference «INTERAGROMASH 2022».* INTERAGROMASH 2022. Lecture Notes in Networks and Systems. Springer, Cham. – 2022. – Vol. 574. – P. 2924-2932.
5. Crini, G. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment / G. Crini, E. Lichtfouse // *Environ Chem Lett.* – 2019. – Vol. 17. – P. 145-155.
6. Baur, E. The action of light on dissolved silver salts in the presence of zinc oxide / E. Baur, A. Perret // *Helv. Chim. Acta.* – 1924. – Vol. 25. – N. 7. – P. 910-915.
7. Fujishima, A. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis and Related Surface Phenomena / A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk // *Surface Science Reports.* – 2008. – Vol. 63. – N. 12. – P. 515-582.
8. Doodeve, C. The mechanism of photosensitisation by solids / C. Doodeve, J. Kitchener // *Transactions of the Faraday Society.* – 1938. – Vol. 34. – P. 902-908.
9. Fujishima, A. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode / A. Fujishima, K. Honda // *Nature.* – 1972. – Vol. 238. – P. 37-38.

10. Schrauzer, G. Photolysis of water and photoreduction of nitrogen on titanium dioxide / G. Schrauzer, T. Guth // *Journal of the American Chemical Society*. – 1977. – Vol. 99. – N. 22. – P. 7189-7193.
11. Шулыгин, Г. В. Органические реакции, катализируемые комплексами металлов / Г. В. Шулыгин. – М.: Наука, 1988. – 286 с.
12. Salomon, R. G. Homogeneous metal-catalysis in organic photochemistry / R. G. Salomon // *Tetrahedron*. – 1983. – Vol. 39. – N. 4. – P. 485-575.
13. Kutal, C. Photochemistry of transition metal-organic systems / C. Kutal // *Coord. Chem. Rev.* – 1985. – Vol. 64. – P. 191-206.
14. Kisch, P. Photocatalysis. Fundamentals and applications / Eds N. Serpone, E. Pelizzetti. – N. Y.: Wiley Intersci., 1989. – 650 p.
15. Braslavsky, S. E. Glossary of terms used in photochemistry / S. E. Braslavsky, K. N. Houk // *Pure Appl. Chem.* – 1988. – Vol. 60. – N. 7. – P. 1055-1106.
16. Боресков, Г. К. Гетерогенный катализ / Г. К. Боресков. – М.: Наука, 1986. – 304 с.
17. Photocatalytic Cementitious Material for Eco-Efficient Construction—A Systematic Literature Review / A. H. Hamdany [et al] // *Appl. Sci.* – 2022. – Vol. 12. – N. 17. – Article N. 8741.
18. Linsebigler, A. L. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: Principles, mechanisms, and selected results / A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates // *Chem. Rev.* – 1995. – Vol. 95. – P. 735-758.
19. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation / X. Chen [et al] // *Chemical Reviews*. – 2010. – Vol. 110. – N. 11. – P. 6503-6570.
20. Chen, J. Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications / J. Chen, C.-S. Poon // *Build. Environ.* – 2009. – Vol. 44. – P. 1899-1906.
21. Mechanism of Photocatalysis / J. Zhang [et al] // *Photocatalysis. Lecture Notes in Chemistry*. – 2018. – Vol. 100. – P. 1-15.

22. Photo-catalytic and thermal-assisted air purification of VOC and NO<sub>x</sub> simultaneously by pilot-scale photo-reactor / P.-Y. Wu [et al] // *Applied Catalysis O.* – 2024. – Vol. 188. – Article N. 206945.
23. Photocatalytic degradation of methylene blue and Congo red dyes from aqueous solutions by bentonite-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic / F. Riyanti [et al] // *Communications in Science and Technology.* – 2023. – Vol. 8. – N. 1. – P. 1-9.
24. K. Photo-induced toxicity of tungsten oxide photochromic nanoparticles / A. L. Popov [et al] // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology.* – 2018. – Vol. 178. – P. 395-403.
25. Recent progress on Ag/TiO<sub>2</sub> photocatalysts: photocatalytic and bactericidal behaviors / H. Chakhtouna [et al] // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2021. – Vol. 28. – P. 44638-44666.
26. Escobedo, S. Synthesis and Performance of Photocatalysts for Photocatalytic Hydrogen Production: Future Perspectives / S. Escobedo, H. de Lasa // *Catalysts.* – 2021. – Vol. 11. – N. 12. – Article N. 1505.
27. Xu, F. Photocatalytic hydrogen production: an overview of new advances in structural tuning strategies / F. Xu, B. Weng // *J. Mater. Chem. A.* – 2023. – Vol. 11. – P. 4473-4486.
28. Qi, K. Photocatalytic self-cleaning textiles based on nanocrystalline titanium dioxide / K. Qi, X. Wang, J. H. Xin // *Textile Research Journal.* – 2010. – Vol. 81. – N. 1. – P. 101-110.
29. Superhydrophobic and photocatalytic self-cleaning cotton fabric using flower-like N-doped TiO<sub>2</sub>/PDMS coating / E. Pakdel [et al] // *Cellulose.* – 2021. – Vol. 28. – P. 8807-8820.
30. Toward Scaling-Up Photocatalytic Process for Multiphase Environmental Applications / M. G. Alalm [et al] // *Catalysts.* – 2021. – Vol. 11. – N. 5. – Article N. 562.
31. Recent progress on metal-organic frameworks based and derived-photocatalysts for water splitting / H. Luo [et al] // *Chemical Engineering Journal.* – 2020. – Vol. 383. – Article N. 123196.

32. Controlled colloidal metal nanoparticles and nanoclusters: recent applications as cocatalysts for improving photocatalytic water-splitting activity / T. Kawawaki [et al] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2020. – Vol. 8. – P. 16081-16113.
33. Characterization of La/Fe/TiO<sub>2</sub> and Its Photocatalytic Performance in Ammonia Nitrogen Wastewater / X. Luo [et al] // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. – 2015. – Vol. 12. – N. 11. – P. 14626-14639.
34. Weiping, W. Photocatalytic degradation of nitrobenzene wastewater with H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> / W. Weiping, H. Yongkui, Y. Shuijin // *International Conference on Mechanic Automation and Control Engineering*. – 2010. – Vol. 5. – Article N. 1303.
35. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments / S. Ahmed [et al] // *Desalination*. – 2010. – Vol. 261. – P. 3-18.
36. Photoelectrocatalytic degradation of phenol-containing wastewater by TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hybrid heterostructure thin film / Z. Wei [et al] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – Vol. 201. – P. 600-606.
37. Pardeshi, S. K. Solar photocatalytic degradation of resorcinol a model endocrine disrupter in water using zinc oxide / S. K. Pardeshi, A. B. Patil // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – Vol. 163. – P. 403-409.
38. Solar photocatalytic reclamation of agro-waste water polluted with twelve pesticides for agricultural reuse / A. Kushniarou [et al] // *Chemosphere*. – 2019. – Vol. 214. – P. 839-845.
39. Visible light photoinactivation of bacteria by tungsten oxide nanostructures formed on a tungsten foil / F. Ghasempour [et al] // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 338. – P. 55-60.
40. Photocatalytic Inactivation of Plant Pathogenic Bacteria Using TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Prepared Hydrothermally / L. Korosi [et al] // *Nanomaterials*. – 2020. – Vol. 10. – N. 9. – P. 1730-1746.

41. Ravi, H. R. Photocatalytic degradation of pathogenic bacteria using functionalized different sized ZnO nano films with 1-[(E)-1,3-benzothiazol-2-ylidiazanyl]naphthalen-2-ol / H. R. Ravi, P. N. Prashanth kumar, H. R. Sreepad // ChemXpress. – 2016. – Vol. 9. – N. 1. – P. 80-90.
42. Boron-Doped TiO<sub>2</sub>-CNT Nanocomposites with Improved Photocatalytic Efficiency toward Photodegradation of Toluene Gas and Photo-Inactivation of Escherichia coli / V. B. Koli [et al] // Catalysts. – 2020. – Vol. 10. – N. 6. – P. 632-646.
43. Antimicrobial Efficacy and Spectrum of Phosphorous-Fluorine co-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles on the Foodborne Pathogenic Bacteria *Campylobacter jejuni*, *Salmonella Typhimurium*, *Enterohaemorrhagic E. coli*, *Yersinia enterocolitica*, *Shewanella putrefaciens*, *Listeria monocytogenes* and *Staphylococcus aureus* / G. Schneider [et al] // Foods. – 2021. – Vol. 10. – N. 8. – P. 1786-1796.
44. Iron-zinc co-doped titania nanocomposite: Photocatalytic and photobiocidal potential in combination with molecular docking studies / N. Riaz [et al] // Catalysts. – 2021. – Vol. 11. – N. 9. – P. 1112-1131.
45. Изучение свойств TiO<sub>2</sub> в контексте решения научно-практических проблем промышленного производства / С. М. Русакова [и др.] // Известия МГТУ «МАМИ». – 2010. – Т. 10. – № 2. – С. 178-184.
46. Vinu, R. Photocatalytic degradation of water pollutants using Nano-TiO<sub>2</sub> / R. Vinu, G. Madras // In: Zang L. (ed) Energy efficiency and renewable energy through nanotechnology. – London: Springer, 2011. – P. 625-677.
47. Qamar, M. Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives, chromotrope 2B and amido black 10B, in aqueous suspensions of titanium dioxide / M. Qamar, M. Saquib, M. Muneer // Dyes Pigments. – 2005. – Vol. 65. – N. 1. – P. 1-9.
48. Rauf, M. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution / M. Rauf, S. S. Ashraf // J. ChemEng. – 2009. – Vol. 151. – N. 1. – P. 10-18.

49. Macedo, L. C. Degradation of leather dye on TiO<sub>2</sub>: a study of applied experimental parameters on photoelectrocatalysis / L. C. Macedo, D. A. M. Zaia, G. J. Moore // *J. PhotochemPhotobiol A Chem.* – 2007. – Vol. 185. – N. 1. – P. 86-93.
50. Ahmed, S. Impact of operating conditions and recent developments in heterogeneous photocatalytic water purification process / S. Ahmed // *Crit Rev Environ SciTechnol.* – 2011. – Vol. 42. – N. 6. – P. 601-675.
51. Lin, H. Synthesis of high-quality brookite TiO<sub>2</sub> single-crystalline nanosheets with specific facets exposed: tuning catalysts from inert to highly reactive / H. Lin, L. Li, M. Zhao // *J. Am ChemSoc.* – 2012. – Vol. 134. – N. 20. – P. 8328-8331.
52. Zuo, F. Active facets on titanium(III)-doped TiO<sub>2</sub>: an effective strategy to improve the visible-light photocatalytic activity / F. Zuo, K. Bozhilov, R. J. Dillon // *AngewChem.* – 2012. – Vol. 124. – N. 25. – P. 6327-6330.
53. An, T. Structural and photocatalytic degradation characteristics of hydrothermally treated mesoporous TiO<sub>2</sub> / T. An, J. Liu, G. Li // *ApplCatal A Gen.* – 2008. – Vol. 350. – N. 2. – P. 237-243.
54. Ohtani, B. Photocatalytic activity of amorphous anatase mixture of titanium(IV) oxide particles suspended in aqueous solutions / B. Ohtani, Y. Ogawa, S. I. Nishimoto // *J. PhysChem B.* – 1997. – Vol. 101. – N. 19. – P. 3746-3752.
55. Gupta, S. A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles / S. Gupta, M. Tripathi // *Chin Sci Bull.* – 2011. – Vol. 56. – N. 16. – P. 1639-1657.
56. Литусов, Н. В. Морфология и структура бактерий. Иллюстрированное учебное пособие / Н. В. Литусов. – Екатеринбург: Изд-во УГМА, 2012. – 50 с.
57. Основы микробиологии и иммунологии: учебник / под ред. В. В. Зверева, М. Н. Бойченко. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. – 368 с.
58. Ollis, D.F. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air / D. F. Ollis, H. Al-Ekabi. – Amsterdam: Elsevier, 1993. – 820 p.
59. Ollis, D. F. Heterogeneous photocatalysis / D. F. Ollis // *Cat. Tech.* – 1998. – Vol. 2. – P. 149-157.
60. Parmon, V. N. Abiogenic catalysis in Nature / V. N. Parmon // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 1999. – Vol. 151. – P. 351-365.

61. Стрюк, А.П. Получение и применение в нанофотокатализе твёрдотельных полупроводниковых материалов с размерными эффектами / А. П. Стрюк, А. И. Крюков, С. Я. Кучмий // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2010. – Т. 8. – № 1. – С. 1-78.
62. A review of one-dimensional TiO<sub>2</sub> nanostructured materials for environmental and energy applications / M. Ge [et al] // Journal of Materials Chemistry A. – 2016. – Vol. 4. – P. 6772-6801.
63. Zhang, H. Structural Characteristics and Mechanical and Thermodynamic Properties of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> / H. Zhang, J. F. Banfield // Chemical Reviews. – 2014. – Vol. 114. – N. 19. – P. 9613-9644.
64. Локшин, Э. П. Влияние модифицирующих добавок на фазовый переход анатаза в рутил / Э. П. Локшин, Т. А. Седнева, М. Л. Беликов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2023. – Т. 31. – № 3. – С. 304-311.
65. Carp, O. Photoinduced reactivity of titanium dioxide / O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller // Progress in Solid State Chemistry. – 2004. – Vol. 32. – N. 1-2. – P. 33-177.
66. Murad, E. Identification of minor amounts of anatase in kaolins by Raman spectroscopy / E. Murad // American Mineralogist. – 1997. – Vol. 82. – N. 1-2. – P. 203-206.
67. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test / B. Ohtani [et al] // J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry. – 2010. – Vol. 216. – P. 179-182.
68. Morphology of a TiO<sub>2</sub> Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases / T. Ohno [et al] // Journal of Catalysis. – 2001. – Vol. 203. – N. 1. – P. 82-86.
69. Brock, T. European Coatings Handbook / T. Brock, M. Groteklaes, P. Mischke. – Hannover, Germany: Vincent Verlag, 2000. – 432 p.
70. Budavari, S. An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals, 12<sup>th</sup>edn, merck index / S. Budavari. – NJ: Whitehouse Station, 1996. – 1617 p.

71. Локшин, Э. П. Очистка сфенового концентрата методом сорбционной конверсии / Э. П. Локшин, О. А. Тареева, С. В. Дрогобужская // Химия в интересах устойчивого развития. – 2022. – Т. 30. – № 4. – С. 394-398.
72. Хохуля, М. С. Новые технологические решения подготовки и переработки перовскита / М. С. Хохуля, Л. Г. Герасимова, А. И. Николаев // Труды КНЦ РАН. Химия и материаловедение. – 2018. – Т. 9. – № 2-1. – С.196-200.
73. Геохимия и возраст пород комплекса щелочных метасоматитов и карбонатитов массива Гремяха-Вырмес, Кольский полуостров / Сорохтина Н. В. [и др.] // Геохимия. – 2012. – № 12. – С. 1083-1097.
74. Фурман, А. А. Неорганические хлориды (химия и технология) / А. А. Фурман. – М.: Химия, 1980. – 416 с.
75. Крысенко, Г. Ф. Комплексная переработка перовскитового концентрата по фторидной технологии / Г. Ф. Крысенко, Д. Г. Эпов, М. А. Медков // Вестник ДВО РАН. – 2015. – № 4. – С. 113-117.
76. Серноокислотное разложение перовскита в присутствии добавок, повышающих устойчивость титана (IV) в жидкой фазе / А. Г. Артеменков [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. – 2018. – Т. 9. – № 2-1. – С. 121-124.
77. Солянокислотная технология перовскитового концентрата и ее радиационная оценка / Л. Г. Герасимова [и др.] // Экология промышленного производства. – 2015. – № 1. – С. 54-58.
78. Николаев, А. И. Перспективы использования Африканского месторождения перовскитовых руд как сырьевой базы для обеспечения отечественной промышленности стратегическими материалами, содержащими титан и редкие металлы / А. И. Николаев // Север промышленный. – 2007. – № 8. – С. 62.
79. А.с. № SU 986859 СССР, МПК C01G 23/053 (2006.01). Способ получения двуокиси титана / Г. Г. Самойлова [и др.]; Самойлова Г. Г. – № 3314172; заявл. 13.07.1981; опубл. 07.01.1983, Бюл. № 1.

80. Пат. № RU 2315123 С2 РФ, МПК С22В 34/12, С01G 23/053, С22В 3/08, С22В 3/26 (2006.01). Способ получения диоксида титана / Э. Ж. Роше [и др.]; Роше Э. Ж. – № 2005115122/02; заявл. 17.10.2003; опубл. 20.01.2008, Бюл. № 2.
81. Пат. № RU 2571904 С1 РФ, МПК С01G 23/053, С22В 3/08, С22В 3/26 (2006.01). Способ переработки титансодержащего материала / Л. Г. Герасимова [и др.]; Герасимова Л. Г. – № 2014145044/05; заявл. 06.11.2014; опубл. 27.12.2015, Бюл. № 36.
82. Щелокова, Е. А. Получение диоксида титана при сернокислотном разложении механически активированного ильменитового концентрата / Е.А. Щелокова, Е.К. Копкова, П.Б. Громов // Труды Кольского научного центра РАН. – 2018. – Т. 9. – № 2-1. – С. 203-207.
83. Копкова, Е. К. Направления интенсификации гидрохлоридной переработки ильменитового концентрата месторождения Гремяхо-Вырмес / Е. К. Копкова, Е. А. Щелокова, П. Б. Громов // Труды Кольского научного центра РАН. – 2015. – № 5 (31). – С. 155-160.
84. Гидрофторидный метод переработки ильменитовых концентратов / П. С. Гордиенко [и др.] // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2010. – № 54. – С. 278-288.
85. Садыхов, Г. Б. Разработка научных основ и технологии комплексного использования титаномагнетитов с высоким содержанием диоксида титана: дис. ... д-ра техн. наук / Г. Б. Садыхов; ИМЕТ РАН. – М., 2001. – 264 с.
86. Агамирова, А. С. О комплексной переработке титаномагнетитов с высоким содержанием диоксида титана / А. С. Агамирова, К. В. Гончаров, Г. Б. Садыхов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. – 2022. – Т. 13. – № 1. С. – 13-16.
87. Пат. № RU 2178769 С1 РФ, МПК С01G 23/00, С22В 3/08 (2006.01). Способ переработки сфенового концентрата / В. Н. Лебедев, А. В. Руденко; Лебедев В. Н. – № 2000115098/12; заявл. 09.06.2000; опубл. 27.01.2002, Бюл. № 1.

88. Пат. № RU 2293131 С1 РФ, МПК С22В 34/12, С22В 3/10 (2006.01). Способ переработки сфенового концентрата / Э. П. Локшин [и др.]; Локшин Э. П. – № 2005120945/02; заявл. 04.07.2005; опубл. 10.02.2007, Бюл. № 4.
89. Михайличенко, А. И. Редкоземельные металлы / А. И. Михайличенко, Е. Б. Михлин, Ю. Б. Патрикеев. – М.: Metallurgy, 1987. – 232 с.
90. Поляков, Е. Г. Metallurgy редкоземельных металлов: учебное пособие для вузов / Е. Г. Поляков, А. В. Нечаев, А. В. Смирнов. – 2-е изд., стер. – М.: Юрайт, 2023. – 501 с.
91. Пирковский, С. А. Гидрофторидная технология извлечения редких металлов из лопаритов / С. А. Пирковский // Редкие металлы и порошковая metallurgy: Тез. докл. на Всероссийской науч.-практ. конф. – М., 3-5 декабря 2001 г. – С. 7-9.
92. Зеликман, А. Н. Metallurgy редких металлов / А. Н. Зеликман, Б. Г. Коршунов. – М.: Metallurgy, 1991. – 432 с.
93. Hendrick, J. B., Sinha Sh. P., Kosynkin V. D. Loparite, a rare-earth ore (Ce, Na, Sr, Ca)(Ti, Nb, Ta, Fe<sup>3+</sup>)O<sub>3</sub> / J. B. Hendrick, Sh. P. Sinha, V. D. Kosynkin // J. of Alloy and Compounds. – 1997. – Vol. 250. - N. 1-2. – P. 467-470.
94. Локшин, Э. П. Переработка апатитового концентрата методом сорбционной конверсии: монография / Э. П. Локшин, О. А. Тареева, Т. А. Седнева. – Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН, 2018. – 64 с.
95. Локшин, Э. П. Исследование переработки бастнезитового концентрата методом сорбционной конверсии / Э. П. Локшин, О. А. Тареева // Журнал химической технологии. – 2019. – Т. 20. – № 9. – С. 414-421.
96. Локшин, Э. П. Исследование разложения эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии в серноокислой среде / Э. П. Локшин, О. А. Тареева, С. В. Дрогобужская // Химия в интересах устойчивого развития. – 2020. – № 28. – С. 180-185.
97. Локшин, Э. П. Сорбционная конверсия эвдиалитового концентрата в азотнокислом растворе / Э. П. Локшин, О. А. Тареева // Металлы. – 2020. – № 5. – С. 39-45.

98. Локшин, Э. П. Применение метода сорбционной конверсии для переработки фосфатного, фторидного, фтор-фосфатного природного и техногенного редкоземельного сырья: монография / Э. П. Локшин, О. А. Тареева. – Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН, 2020. – 80 с.
99. Локшин, Э. П. Переработка анкилитсодержащего сырья методом сорбционной конверсии / Э. П. Локшин, О. А. Тареева // Химическая технология. – 2022. – Т. 23. – № 7. – С. 317-324.
100. Локшин, Э. П. Исследование разложения эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии в азотнокислых и солянокислых средах / Э. П. Локшин, О. А. Тареева, С. В. Дрогобужская // Металлы. – 2023. – № 2. – С. 85-92.
101. Локшин, Э. П. Переработка титаномагнетитового концентрата методом сорбционной конверсии / Э. П. Локшин, О. А. Тареева // Металлы. – 2023. – № 4. – С.1-9.
102. Локшин, Э. П. Разложение бедного иттрофлюоритового концентрата методом сорбционной конверсии / Э. П. Локшин, О. А. Тареева, С. В. Дрогобужская // Химическая технология. – 2023. – Т. 24. – № 8. – С. 308-314.
103. Локшин, Э. П. Переработка эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии: монография / Э. П. Локшин, О. А. Тареева. – Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН, 2023. – 108 с.
104. Aqueous colloidal sol–gel route to synthesize nanosized ceria-doped titania having high surface area and increased anatase phase stability / P. Periyat [et al] // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2007. – Vol. 43. – N. 3. – P. 299-304.
105. Photocatalytic activity of metal ion (Fe or W) doped titania / S. S. Lee [et al] // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2001. – Vol. 18. – N. 6. – P. 914-918.
106. Li, W. Preparation of TiO<sub>2</sub> Anatase Nanocrystals by TiCl<sub>4</sub> Hydrolysis with Additive H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / W. Li, T. Zeng // PLoS ONE. – 2011. – Vol. 6. – N. 6. – Article N. 21082.

107. Reis, K. P. Hydrothermal synthesis of sodium tungstates / K. P. Reis, A. Ramanan, M. S. Whittingham // *Chemistry of Materials*. – 1990. – Vol. 2. – P. 219-221.
108. Hydrothermal Synthesis of Pseudocubic Rutile-Type Titania Particles / M. Kobayashi [et al] // *Ceramics*. – 2019. – Vol. 2. – N. 1. – P. 56-63.
109. Hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub> nanorods arrays on ITO / W. Qi [et al] // *Mater. Chem. Phys.* – 2018. – Vol. 207. – P. 435-441.
110. Kundu, S. Hydrothermal Crystallization of Nano-Titanium Dioxide for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Generation / S. Kundu, V. Polshettiwar // *ChemPhotoChem*. – 2018. – Vol. 2. – N. 9. – P. 796-800.
111. Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanowires for rapid NO<sub>2</sub> detection / Z. Zhu [et al] // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2018. – Vol. 272. – N. 2. – P. 288-294.
112. Sirimahachai, U. Evaluation of bactericidal activity of TiO<sub>2</sub> photocatalysts: a comparative study of laboratory-made and commercial TiO<sub>2</sub> samples / U. Sirimahachai, S. Phongpaichit, S. Wongnawa // *Songklanakarin J. Sci. Technol.* – 2009. – Vol. 31. – № 5. – P. 517-525.
113. Seabra, M. P. Pure and (zinc or iron) doped titania powders prepared by sol-gel and used as photocatalyst / M. P. Seabra, I. M. M. Salvado, J. A. Labrincha // *Ceram. Int.* – 2011. – Vol. 37. – P. 3317-3322.
114. Aware, D. V. Synthesis, characterization and photocatalytic applications of Zn-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles by sol-gel method / D. V. Aware, S. S. Jadhav // *Appl. Nanosci.* – 2016. – Vol. 6. – P. 965-972.
115. Zhang, D. Modification of the Optical and Electronic Properties of TiO<sub>2</sub> By N Anion-Doping for Augmentation of the Visible Light Assisted Photocatalytic Performance / D. Zhang, J. Wang // *J. Struct. Chem.* – 2018. – Vol. 59. – P. 1353-1361.
116. Methods of Titanium Dioxide Synthesis (Review) / I. F. Mironyuk [et al] // *Physics and Chemistry of Solid States*. – 2020. – Vol. 21. – N. 3. – P. 462-477.
117. Pierson, H.O. Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD): Principles, Technology and Applications / H.O. Pierson. – Noyes Publications, 1992. – 235 p.

118. Titanium(IV) isopropoxide as a source of titanium and oxygen atoms in carbon based coatings deposited by Radio Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition method / A. Jedrzejczak [et al] // *Thin Solid Films*. – 2020. – Vol. 693. – Article N. 137697.
119. Zhang, Q. High Temperature Stable Anatase Phase Titanium Dioxide Films Synthesized by Mist Chemical Vapor Deposition / Q. Zhang, C. Li // *Nanomaterials*. – 2020. – Vol. 10. – N. 5. – Article N. 911.
120. Synthesis of Titania nanotubes/polyaniline via rotating bed-plasma enhanced chemical vapor deposition for enhanced visible light photodegradation / M. N. Subramaniam [et al] // *Appl. Surf. Sci.* – 2019. – Vol. 484. – P. 740-750.
121. A Review on Synthesis of Nano-TiO<sub>2</sub> via Different Methods / M. M. Byranvand [et al] // *JNS*. – 2013. – Vol. 3. – P. 1-9.
122. Synthesis of rutile TiO<sub>2</sub> powder by microwave-enhanced roasting followed by hydrochloric acid leaching / J. Kang [et al] // *Adv. Powder Technol.* – 2020. – Vol. 31. – N. 3. – P. 1140-1147.
123. Cabello, G. Microwave-assisted synthesis of anatase-TiO<sub>2</sub> nanoparticles with catalytic activity in oxygen reduction / G. Cabello, R. A. Davoglio, E. C. Pereira // *J. Electroanal. Chem.* – 2017. – Vol. 794. – P. 36-42.
124. Phongamwong, T. Role of chlorophyll in Spirulina on photocatalytic activity of CO<sub>2</sub> reduction under visible light over modified N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts / T. Phongamwong, M. Chareonpanich, J. Limtrakul // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2015. – Vol. 168. – P. 114-124.
125. A modular calcination method to prepare modified N-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticle with high photocatalytic activity / L. Zeng [et al] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2016. – Vol. 183. – P. 308-316.
126. Photocatalytic Properties of Amorphous N-Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalyst under Visible Light Irradiation / K.-H. Chung [et al] // *Catalysts*. – 2021. – Vol. 11. – Article N. 1010.
127. The visible-light photodegradation of nonylphenol in the presence of carbon-doped TiO<sub>2</sub> with rutile/anatase ratio coated on GAC: Effect of parameters and

- degradation mechanism / Z. Noorimotlagh [et al] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2018. – Vol. 350. – P. 108-120.
128. In situ synthesis of carbon doped TiO<sub>2</sub> nanotubes with an enhanced photocatalytic performance under UV and visible light / L. Ji [et al] // *Carbon*. – 2017. – Vol. 125. – P. 544-550.
129. A facile route to synthesis of S-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photocatalytic activity / C. McManamon [et al] // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2015. – Vol. 406. – P. 51-57.
130. Структура, морфология и фотокаталитическая активность диоксида титана, модифицированного сульфат-ионом / Т. А. Седнева [и др.] // *ХТ*. – 2009. – Т. 10. – № 6. С. – 325-331.
131. Synergetic effects in novel hydrogenated F-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts / E. M. Samsudin [et al] // *Applied Surface Science*. – 2016. – Vol. 370. – P. 380-393.
132. Фотокаталитическая активность легированного фтором диоксида титана / Э. П. Локшин [и др.] // *ХТ*. – 2007. – Т. 8. – № 8. – С. 352-356.
133. I-TiO<sub>2</sub>/PVC film with highly photocatalytic antibacterial activity under visible light / W. Deng [et al] // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2016. – Vol. 144. – P. 196-202.
134. Kuvarega, A. T. TiO<sub>2</sub>-based photocatalysis: Toward visible light-responsive photocatalysts through doping and fabrication of carbon-based nanocomposites / A. T. Kuvarega, B. B. Mamba // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2017. – Vol. 42. – N. 4. – P. 295-346.
135. Synthesis, Characterization, and Photocatalysis of Fe-Doped TiO<sub>2</sub>: A Combined Experimental and Theoretical Study / L. Wen [et al] // *International Journal of Photoenergy*. – 2012. – Vol. 2012. – N. 1. – P. 1-10.
136. Седнева, Т. А. Фотокаталитическая активность модифицированного железом диоксида титана / Т. А. Седнева, Э. П. Локшин, М. Л. Беликов // *ХТ*. – 2012. – Т. 13. – № 2. – С. 75-82.

137. Preparation and characterization of Fe-doped TiO<sub>2</sub> powders for solar light response and photocatalytic applications / I. Ganesh [et al] // Processing and Application of Ceramics. – 2012. – Vol. 6. – N. 1. – P. 21-36.
138. Doping TiO<sub>2</sub> with Fe from iron rusty waste for enhancing its activity under visible light in the Congo red dye photodegradation / E. T. Wahyuni [et al] // J. Eng. Appl. Sci. – 2023. – Vol. 70. – Article N. 9.
139. Highly effective Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles photocatalysts for visible-light driven photocatalytic degradation of toxic organic compounds / S. Sood [et al] // Journal of Colloid and Interface Science. – 2015. – Vol. 450. – P. 213-223.
140. Synthesis of Fe-or Ag-doped TiO<sub>2</sub>–MWCNT nanocomposite thin films and their visible-light-induced catalysis of dye degradation and antibacterial activity / M. A. Hossain [et al] // Research on Chemical Intermediates. – 2018. – Vol. 44. – P. 2667-2683.
141. Effects of single metal atom (Pt, Pd, Rh and Ru) adsorption on the photocatalytic properties of anatase TiO<sub>2</sub> / C. Jin [et al] // Applied Surface Science. – 2017. – Vol. 426. – P. 639-646.
142. Effect of Au clustering on ferromagnetism in au doped TiO<sub>2</sub> films: Theory and experiments investigation / Z. Zou [et al] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2017. – Vol. 100. – P. 71-77.
143. Photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid by Pd-TiO<sub>2</sub> photocatalyst / Q. Liu [et al] // Huanjing kexue. – 2015. – Vol. 36. – N. 6. – P. 2138-2146.
144. Visible-light-induced photodegradation of gas phase acetonitrile using aerosol-made transition metal (V, Cr, Fe, Co, Mn, Mo, Ni, Cu, Y, Ce, and Zr) doped TiO<sub>2</sub> / S. N. R. Inturi [et al] // Applied Catalysis B: Environmental. – 2014. – Vol. 144. – P. 333-342.
145. Photocatalytic activity and luminescence properties of RE<sup>3+</sup>–TiO<sub>2</sub> nanocrystals prepared by sol–gel and hydrothermal methods / J. Reszczyńska [et al] // Applied Catalysis B: Environmental. – 2016. – Vol. 181. – P. 825-837.

146. Bhethanabotla, V. C. Assessment of mechanisms for enhanced performance of Yb/Er/titania photocatalysts for organic degradation: Role of rare earth elements in the titania phase / V. C. Bhethanabotla, D. R. Russell, J. N. Kuhn // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – Vol. 202. – P. 156-164.
147. Enhanced photocatalytic properties of lanthanide-TiO<sub>2</sub> nanotubes: An experimental and theoretical study / P. Mazierski [et al] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – Vol. 205. – P. 376-385.
148. Хауффе, К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. Ч. 1. / К. Хауффе. – М.: Изд-во иностр. лит., 1962. – 415 с.
149. Photocatalytic Activity of WO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> under Visible Light Irradiation / X. Z. Li [et al] // *J. Photochem. Photobiology A: Chem.* – 2001. – Vol. 141. – P. 209-217.
150. Kubacka, A. Cationic doping of TiO<sub>2</sub>-Anatase: a real alternative for visible light-driven photocatalysts / A. Kubacka, G. Colon, M. Fernandez-Garcia // *Catalysis Today*. – 2009. – Vol. 134. – P. 286-292.
151. Tungsten Doped TiO<sub>2</sub> with Enhanced Photocatalytic and Optoelectrical Properties via Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition / S. Sathasivam [et al] // *Sci. Rep.* – 2015. – Vol. 5. – Article N. 10952.
152. Plasma induced tungsten doping of TiO<sub>2</sub> particles for enhancement of photocatalysis under visible light / Y. Ishida [et al] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 17. – P. 24556-24559.
153. Photocatalytic Activity of W-Doped TiO<sub>2</sub> Nanopowders / K. A. Michalow [et al] // *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. – 2008. – Vol. 11. – N. 1. – P. 56-64.
154. Фотокаталитические свойства нанокристаллического TiO<sub>2</sub>, модифицированного CuO и WO<sub>3</sub> / В. А. Лебедев [и др.] // *Российские нанотехнологии*. – 2016. – Т. 11. – № 1-2. – С. 27-34.
155. Беликов, М. Л. Адсорбционные и фотокаталитические свойства диоксида титана, модифицированного вольфрамом / М. Л. Беликов, Т. А. Седнева, Э. П. Локшин // *Неорганические материалы*. – 2021. – Т. 57. – № 2. – С. 154-162.

156. First Principle Calculations of the Electronic and Optical Properties of Pure and (Mo, N) co-Doped Anatase TiO<sub>2</sub> / M. Khan [et al] // J. Alloys Comp. – 2012. – Vol. 513. – P. 539-545.
157. Devi, L. G. Characterization of Mo Doped TiO<sub>2</sub> and Its Enhanced Photo Catalytic Activity under Visible Light / L. G. Devi, B. N. Murthy // Catal. Lett. – 2008. – Vol. 125. – N. 3. – P. 320-330.
158. Mo-Doped Titania Films: Preparation, Characterization and Application for Splitting Water / C. X. Li [et al] // New J. Chem. – 2011. – Vol. 35. – N. 2. – P. 423-429.
159. Li, M. Electronic Structure and Photocatalytic Activity of N/Mo Doped Anatase TiO<sub>2</sub> / M. Li, J. Zhang, Y. Zhang // Catal. Commun. – 2012. – Vol. 29. – P. 175-179.
160. Devi, L. G. Photocatalytic Activity of V<sup>5+</sup>, Mo<sup>6+</sup> and Th<sup>4+</sup> Doped Polycrystalline TiO<sub>2</sub> for the Degradation of Chlorpyrifos under UV/Solar Light / L. G. Devi, B. N. Murthy, S. G. Kumar // J. Mol. Catal., A. – 2009. – Vol. 308. – N. 1-2. – P. 174-181.
161. Enhanced Photocatalytic Activity of Transition Metal Ions Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> Doped Polycrystalline Titania for the Degradation of Aniline Blue under UV/Solar Light / L. G. Devi [et al] // J. Mol. Catal. A. – 2010. – Vol. 328. – N. 1-2. – P. 44-52.
162. Anpo, M. Use of Visible Light. Second-Generation Titanium Oxide Photocatalysts Prepared by the Application of an Advanced Metal Ion-Implantation Method / M. Anpo // Pure Appl. Chem. – 2000. – Vol. 72. – N. 9. – P. 1787-1792.
163. Ильинский, А. В. Фазовый переход окислов ряда Магнели: VO, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / А. В. Ильинский, Е. Б. Шадрин // Физика твердого тела. – 2023. – Т. 65. – № 12. – С. 2068-2070.
164. Бугаенко, Л. Т. Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и ее использование для определения потенциалов ионизации / Л. Т. Бугаенко, С. М. Рябых, А. Л. Бугаенко //

Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. – 2008. – Т. 49. – № 6. – С. 363-384.

165. Visible Light Photocatalytic Degradation of HDPE Microplastics Using Vanadium-doped Titania / E. M. Kinyua [et al] // Central Asian Journal of Water Research. – 2024. – Vol. 10. – N. 1. – P. 126-141.

166. Improved Visible Light Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Co-doped with Vanadium and Nitrogen / R. Jaiswal [et al] // Appl. Catal., B: Environ. – 2012. – Vol. 126. – P. 47-54.

167. Lin, W.-C. Effect of Vanadium(IV)-doping on the Visible Light-induced Catalytic Activity of Titanium Dioxide Catalysts for Methylene Blue Degradation / W.-C. Lin, Y.-J. Lin // Environ. Eng. Sci. – 2012. – Vol. 29. – N. 6. – P. 447-452.

168. Liu, H. A New Approach toward Carbon-modified Vanadium-doped Titanium Dioxide Photocatalysts / H. Liu, Y. Wu, J. Zhang // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2011. – Vol. 3. – N. 5. – P. 1757-1764.

169. Flame Sprayed V-doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles with Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light Irradiation / T. Baozhu [et al] // Chem. Eng. J. – 2009. – Vol. 151. – N. 1-3. – P. 220-227.

170. Hayat, K. Synthesis, Physicochemical Properties and Visible Light Photocatalytic Studies of Molybdenum, Iron and Vanadium Doped Titanium Dioxide / K. Hayat, B. Dimitrios // React. Kinet., Mech. Catal. – 2014. – Vol. 111. – N. 1. – P. 393-414.

171. Klose, S. Visible Light Driven V-doped TiO<sub>2</sub> Photocatalyst and Its Photooxidation of Ethanol / S. Klose, D. Raftery // J. Phys. Chem. B. – 2001. Vol. 105. – N. 14. – P. 2815-2819.

172. The Preparation and Characterization of Highly Efficient Titanium Oxide-based Photofunctional Material / M. Anpo [et al] // Annu. Rev. Mater. Res. – 2005. – Vol. 35. – P. 1-27.

173. Локшин, Э. П. Получение титаносодержащих сернокислых растворов / Э. П. Локшин, Т. А. Седнева, И. А. Тихомирова // ЖПХ. – 2004. – Т. 77. – № 7. – С. 1057-1065.

174. Пат. № RU 2435733 С1 РФ, МПК С01G23/053, В82В1/00, В01J21/06 (2006.01). Способ получения фотокаталитического нанокompозита, содержащего диоксид титана / Седнева Т. А. [и др.]; Т. А. Седнева. - № 2010130409/05; заявл. 20.07.10; опубл. 10.12.2011, Бюл. 34.
175. Грег, С. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 310 с.
176. Рабинович, В. А. Краткий химический справочник: Справ, изд. / Под ред. А. А. Потехина и А. И. Ефимова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1991. – 432 с.
177. Таус, J. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium / J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu // Phys. stat. sol. (b). – 1966. – Vol. 15. – N. 2. – P. 627-637.
178. Kubelka, P. An Article on Optics of Paint Layers / P. Kubelka, F. Munk // Z. Tech. Phys. – 1931. – Vol. 12. – P. 593-609.
179. Седнева, Т. А. Адсорбция ферроина фотокаталитическими материалами на основе  $TiO_2$  / Т. А. Седнева, Э. П. Локшин, М. Л. Беликов // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48. – № 5. – С. 562-569.
180. Аристовская, В. В. Большой практикум по микробиологии: Учебное пособие / В. В. Аристовская, М. Е. Владимирская, М. М. Голлербах/ – М.: Высшая школа, 1962. – 491 с.
181. Inactivation of *Escherichia coli* on immobilized  $TiO_2$  using fluorescent light / L. Caballero [et al] // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 2009. – Vol. 202. – P. 92-98.
182. Михосоев, М. В. Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I–IV групп / М. В. Михосоев, Ж. Г. Базарова. – М.: Наука, 1990. – 224 с.
183. Казенас, К. Е. Испарение оксидов / К. Е. Казенас, Ю. В. Цветков. – М.: Наука, 1997. – 543 с.
184. Горощенко, Я. Г. Химия титана / Я. Г. Горощенко. – Киев: Наукова думка, 1970. – 414 с.

185. Хазин, Л. Г. Двуокись титана. Изд. 2-е, испр. и доп. / Л. Г. Хазин. – Ленинград: Химия, Ленингр. отд-е, 1970. – 176 с.
186. Nyquist, R. A. Infrared Spectra of Inorganic Compounds / R. A. Nyquist, R. O. Kagel. – New York and London: Academic Press, 1971. – 495 p.
187. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото; Пер. с англ. Л. В. Христенко, Под ред. Ю. А. Пентина. – М.: Мир, 1991. – 535 с.
188. Неницеску, К. Общая химия / К. Неницеску. – М.: Мир, 1968. – 815 с.
189. Термический анализ минералов и горных пород / В. П. Иванова [и др.]. – Л.: Недра, 1974. – 398 с.
190. Liptay, G. Atlas of Thermoanalytical Curves, Volume 2 / G. Liptay. – Budapest: Akademiai Kiado, 1973. – P. 78.
191. Фотостимулированные превращения в наноразмерных пленках  $\text{MoO}_3$  / Э. П. Суровой [et al] // ЖФХ. – 2013. – Т. 87. – № 12. – С. 2105-2109.
192. Структура и свойства наногетерогенных пленок оксида титана, допированных оксидом молибдена / С. А. Завьялов [и др.] // Химическая физика. – 2010. – Т. 29. – № 12. – С. 69-73.
193. Брус, В. В. Оптические свойства тонких пленок  $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ , изготовленных по методу электронно-лучевого испарения / В. В. Брус, З. Д. Ковалюк, П. Д. Марьянчук // Журнал технической физики. – 2012. – Т. 82. – № 8. – С. 110-113.
194. Evaluation of Undoped and M-doped  $\text{TiO}_2$ , where  $\text{M}=\text{Sn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni/Nb}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{V}$ , and  $\text{Mn}$ , for Lithium-ion Battery Applications Prepared by the Molten-salt Method / M. V. Reddy [et al] // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5. – N. 37. – P. 29535-29544.
195. Vernon, L. W. The Crystal Structure of Rutile-like Heavy Metal Orthovanadates / L. W. Vernon, W. O. Milligan // Tex. J. Sci. – 1951. – Vol. 1. – P. 82-85.
196. Beguemi, T. Evolution des Tenseurs de Dilatation Thermique en Fonction de la Temperature. III. Etude Experimentale des Oxydes  $\text{PbO}_{1.57}$ ,  $\text{PbWO}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\text{V}_2\text{O}_3$

- et Analyse des Resultats / T. Beguemsi, P. Garnier, D. Weigel // J. Solid State Chem. – 1978. – Vol. 25. – N. 4. – P. 315-324.
197. Preparation and Properties of Vanadium-doped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts / W. Zhou [et al] // J. Phys. D Appl. Phys. – 2010. – Vol. 43. – Article N. 035301.
198. Band-gap Expansion of Tungsten Oxide Quantum Dots Synthesized in Sub-nano Porous Silica / H. Watanabe [et al] // Chem. Commun. – 2013. – Vol. 49. – N. 76. – P. 8477-8479.
199. Au Nanoparticles Modified MoO<sub>3</sub> Nanosheets with Their Enhanced Properties for Gas Sensing / Y. Huihui [et al.] // Sens. Actuat. B Chem. – 2016. – Vol. 236. – P. 201-207.
200. Band Gap Tuning Possibilities in Vanadium Oxide / A. K. Kumawat [et al.] // Mater. Today: Proc. – 2021. – Vol. 43. – P. 2939-2943.
201. Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Coated with Apatite / Sh. Ichimura [et al] // Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1. – 2005. – Vol. 44. – N. 7. – P. 5164-5170.
202. Enhanced Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> by Surface Fluorination in Degradation of Organic Cationic Compound / S.-Y. Yang [et al] // J. Environ. Sci. – 2007. – Vol. 19. – N. 1. – P. 86-89.
203. Сорбционные и фотокаталитические свойства наноразмерных оксидных титан-цинковых композитов / Т. А. Халявка [и др.] // Теор. и эксп. химия. – 2009. – Т. 45. – № 4. – С. 223-227.
204. Беликов, М. Л. Адсорбционные и фотокаталитические свойства диоксида титана, модифицированного молибденом / М. Л. Беликов, С. А. Сафарян // Неорганические материалы. – 2022. – Т. 58. – № 7. – С. 742-749.
205. Indicator Reagents. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Volume 19 / R. W. Sabnis [et al]. – Weinheim: Wiley-VCH, 2009. – P. 9-53.
206. Редокс-свойства метиленового голубого как перспективного фотометрического реагента для определения галогенных окислителей / Е. В. Наянова [и др.] // Аналитика и контроль. – 2015. – Т. 19. – № 2. – С. 154-160.

207. Вакулин, И. В. Анализ точности расчета Red/Ox потенциалов замещенных фенолов, хинонов, и анилинов полуэмпирическими методами AM1, RM1 и PM7 / И. В. Вакулин, Д. В. Бугаец, Р. А. Зильберг // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 52. – № 11. – С. 53-59.
208. Легированный марганцем диоксид титана с улучшенными электрохимическими характеристиками для литий-ионных аккумуляторов / Д. П. Опра [и др.] // Электрохимическая энергетика. – 2019. – Т. 19. – № 3. – С. 123-140.
209. Беликов, М. Л. Синтез оксидных композитов титана и марганца, исследование их физико-химических и фотокаталитических свойств / М. Л. Беликов, С. А. Сафарян, П. А. Корнейкова // Неорганические материалы. – 2023. – Т. 59. – № 2. – С. 150-161.
210. Surface Characterisation of Metal Ions Loaded TiO<sub>2</sub> Photocatalysts: Structure-activity Relationship / A. Di Paola [et al] // Applied Catalysis B: Environmental. – 2004. – Vol. 48. – P. 223-233.
211. Synergistic Effect of Metal-doped TiO<sub>2</sub>/AC for Efficient Visible Light Driven Cationic Dye Degradation / A. Zia [et al] // Separation and Purification Technology. – 2025. – Vol. 354. – Article N. 131402.
212. Electronic Origin of the Surface Reactivity of Transition-metal-doped TiO<sub>2</sub>(110) / M. García-Mota [et al] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Vol. 117. – P. 460-465.
213. Structure and Surface Properties of Supported Oxides / J. Leyrer [et al] // Materials Chemistry and Physics. – 1985. – Vol. 13. – N. 3-4. – P. 301-316.
214. Беликов, М. Л. Синтез и фотокаталитические свойства диоксида титана, модифицированного ванадием / М. Л. Беликов, С. А. Сафарян // Неорганические материалы. – 2025. – Т. 61. – № 7-8. – С. 411-423.
215. Antibacterial Activity of TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Alone or in Coatings on *E. coli*: The Influence of Methodological Aspects / T. Verdier [et al] // Coatings. – 2014. – Vol. 4. – N. 3. – P. 670-686.

216. Photocatalytic activity of tungsten-modified titanium dioxide / T. A. Sedneva [et al] // Doklady Physical Chemistry. – 2012. – Vol. 443. – P. 57-59.
217. Фотокаталитическая инактивация бактерий в присутствии диоксида титана, модифицированного вольфрамом при облучении видимым светом / М. Л. Беликов, Н. В. Фокина, В. В. Редькина, С. А. Сафарян // Кинетика и катализ. – 2022. – Т. 63. – № 4. – С. 433-445.
218. Заявка 2026108989 РФ, МПК C02F 1/30, 103/04 (2006.01). Способ фотокаталитического обеззараживания воды / Беликов М.Л., Сафарян С.А.; Федер. гос. бюджетное учреждение науки Федер. исследоват. центр «Кольский научный центр РАН» (ФИЦ КНЦ РАН). – № 2026108989; заявл. 30.03.2026.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

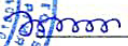
**Акт испытаний ФКА фотокатализаторов в процессе доочистки  
хозяйственно-бытовых сточных вод от микробиологического  
загрязнения и органических веществ**

МУНИЦИПАЛЬНОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ МУНИЦИПАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ ГОРОД ПОЛЯРНЫЕ ЗОРИ С ПОДВЕДОМСТВЕННОЙ  
ТЕРРИТОРИЕЙ «ЭНЕРГИЯ» (МУП «ЭНЕРГИЯ»)  
Юридический адрес: 184230, Мурманская область, г. Полярные Зори, ул. Промышленная,  
д.1, оф.17



УТВЕРЖДАЮ

Директор МУП «ЭНЕРГИЯ»

 М. В. Тимофеева

«10» октября 2025 г.

**Акт испытаний № 1 от 10.10.2025**

**Наименование испытаний:** Испытания фотокаталитической активности фотокатализаторов (600-W-20 и 600-V-5) в процессе доочистки хозяйственно-бытовых сточных вод от микробиологического загрязнения и органических веществ.

**Основание для проведения испытаний:** Обращение ИХТРЭМС КНЦ РАН с запросом о проведении предварительных испытаний разработанных Беликовым М.Л. и Сафарьяном С.А. фотокатализаторов на основе диоксида титана, модифицированного вольфрамом или ванадием, в процессе доочистки хозяйственно-бытовых стоков от микробиологического загрязнения и органических веществ при облучении видимым светом. Письмо № 18602-64/511.1 от 22.09.2025. Программа испытаний № 1 от 24.09.2025.

**Цель испытаний:** Оценка эффективности образцов фотокатализаторов (600-W-20 и 600-V-5) в снижении концентрации органических веществ и количества санитарно-показательных микроорганизмов в хозяйственно-бытовых сточных водах после механической и биологической очистки.

**Место проведения испытаний:** Муниципальное унитарное предприятие муниципального образования город Полярные Зори с подведомственной территорией «Энергия» (МУП «Энергия»)

**Сроки проведения испытаний:** с «24» сентября 2025 г. по «9» октября 2025 г.

**Состав комиссии:**

Председатель: М. В. Тимофеева, директор

Члены комиссии: О.В. Тимурова, начальник УХВС и ВО, Е.В. Прейда, мастер УХВС и ВО

**Объект испытаний:** Фотокатализаторы (600-W-20 и 600-V-5) на основе диоксида титана, модифицированного вольфрамом или ванадием. Испытываемые образцы являются мелкодисперсными порошками белого или желтоватого цвета. Маркировка образцов,

например, 600-V-5 содержит данные о температуре термообработки – 600°C, модифицирующем металле – V(ванадий) и его содержании в образце – 5 мас.%.  
**Исходная вода:** Хозяйственно-бытовые сточные воды, прошедшие механическую и биологическую очистку на канализационных очистных сооружениях (КОС) н.п. Африканда (район Африканда-2).

**Отбор проб производился:** Пробы отбирались после прохождения механической и биологической очистки (на установках КУ-200), а также после контакта этих вод с фотокатализаторами при облучении видимым светом. Пробы отбирались в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб».

**Условия и методика проведения испытаний:**

1. **Оборудование:** Фотокаталитический реактор периодического действия объемом 1 л, источник оптического излучения – лампы накаливания (100 Вт), светодиодные лампы (18 Вт), источником естественного освещения выступал солнечный свет, проходящий через окно из стекла. Освещенность (параметр, измеряемый в видимой области спектра 380–760 нм) в ходе экспериментов контролировали с применением люксметра ТКА-ПКМ 06 (АО «ЭКСИС», Россия), величину освещенности (E) варьировали от 0 до 14500 лк путем увеличения расстояния до источника излучения (от 30 см), перемешивающее устройство ЛАБ-ПУ-01.

2. **Параметры процесса:** Объем очищаемой воды – 1 л, время гидравлического контакта – 3-24 часа, рабочая температура – 18-25°C, степень освещенности (E) – 14500 лк

3. **Методика:** В реактор загружали 2-25 мг/мл фотокаталитического образца. Подавали сточную воду и включали источник излучения и перемешивание. Пробы отбирали через заданные интервалы времени (0, 3, 6, 24 часа) для анализа.

4. **Контроль:** Проводились параллельные опыты в идентичных условиях:

- **Контроль 1:** Образец + сточная вода + свет (полный процесс).
- **Контроль 2:** Сточная вода + свет (без катализатора).
- **Контроль 3:** Образец + сточная вода в темноте (проверка адсорбции).

**Методы аналитического контроля:**

- **Органические вещества:** Определение ХПК (химическое потребление кислорода) по ГОСТ 31859-2012.
- **Микробиологические показатели:**
  - Определение количества общих колиформных бактерий (ОКБ) и термотолерантных колиформных бактерий (ТКБ) методом мембранной фильтрации по ГОСТ 31954-2012.
  - Определение общего микробного числа (ОМЧ) по МУК 4.2.1884-04.

- **Контрольные образцы:** Для сравнения эффективности использован эталонный фотокатализатор (Degussa P25).

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ

Таблица 1. Динамика изменения основных показателей сточной воды после контакта с образцами (600-W-20 и 600-V-5) при облучении видимым светом ( $E = 14500$  лк). Навеска фотокатализаторов 10 мг/мл.

Время экспозиции, часы	ХПК, мг $O_2$ /л	ОКБ, КОЕ/100 мл	ТКБ, КОЕ/100 мл	ОМЧ, КОЕ/мл
Исх. вода (0 ч)	2000	1000000	100000	1500000
3	20	Менее 10000	Менее 5000	Менее 15000
6	0,2	Менее 100	Менее 100	Менее 100
24	0,01	Менее 5	Не обнаружено	Менее 10

- **Расчет эффективности очистки ( $E$ , %) через 120 минут:**

- По ХПК:  $E_{\text{ХПК}} = (C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}}) / C_{\text{нач}} * 100\% = [\text{Результат}]\%$

- По ОКБ:  $E_{\text{ОКБ}} = (N_{\text{нач}} - N_{\text{кон}}) / N_{\text{нач}} * 100\% = [\text{Результат}]\%$

Показатель  $N$  рассчитывали по формуле, представленной в работе [Аристовская В.В., Владимирская М.Е., Голлербах М.М. Большой практикум по микробиологии: Учебное пособие. Москва: Высшая школа, 1962. 491 с.].

**В контрольных опытах (без катализатора, в темноте) значимого снижения показателей не зафиксировано.**

### ВЫВОДЫ

1. В результате проведенных испытаний установлено, что фотокаталитические образцы (600-W-20 и 600-V-5) проявляют высокую фотокаталитическую активность в процессе доочистки хозяйственно-бытовых сточных вод.
2. Уже в первые 3 часа контакта фотокатализаторов с очищаемой водой при облучении видимым светом ( $E = 14500$  лк) эффективность очистки по показателю ХПК составила 99%.

3. Эффективность обеззараживания после 24 часов контакта с фотокатализатором при облучении видимым светом по показателю **ОКБ** составила > **99.9 %** (снижение с 1000000 до < 5 КОЕ/100 мл) .
4. Результаты контрольных опытов подтверждают, что основной вклад в разложение загрязнений вносит именно фотокаталитический процесс в присутствии испытуемого образца.

**Заключение:** Испытуемые фотокаталитические образцы признаны эффективными для применения в процессе доочистки сточных вод и могут быть рекомендованы для дальнейших, в том числе опытно-промышленных, испытаний.

**ПОДПИСИ ЧЛЕНОВ КОМИССИИ:**

Председатель комиссии: \_\_\_\_\_ /Тимофеева М.В. /

Члены комиссии: \_\_\_\_\_ /Тимурова О.В./

\_\_\_\_\_ /Прейда Е.В. /