

УДК 54.057+544.77.051

Т.А. Донцова, И.Н. Иваненко, И.М. Астрелин

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ФОТОАКТИВНОСТЬ ОКСИДА ТИТАНА(IV), ПОЛУЧЕННОГО ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ПРЕКУРСОРОВ

*Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт"
просп. Победы, 37, Киев, 03056, Украина, E-mail: dontsova@ua.fm*

Рассмотрены преимущества использования гетерогенного фотокатализа для удаления органических веществ из воды и его механизм, а также показаны пути повышения активности фотокатализаторов. Синтезирована серия образцов катализаторов на основе оксида титана(IV). Показано, что использование различных прекурсоров и модификаторов позволяет получить разнообразные по своим физико-химическим характеристикам катализаторы. Полученные образцы проявляют высокую активность к красителям как анионного, так и катионного типа.

Ключевые слова: оксид титана(IV), золь-гель метод, анатаз, рутил, брукит, гетерогенный фотокатализ, фотоактивность

ВВЕДЕНИЕ

Фотокаталитические процессы за последнее десятилетие вызывают все больший интерес благодаря их широкому промышленному применению в самых разнообразных приложениях: в фотокаталитическом разложении вредных органических соединений как в растворах, так и в газовой фазе, в преобразовании солнечной энергии в химическую и электрическую, в создании сенсоров и устройств нанофотоники, в процессах органического синтеза. Нередко фотокаталитические реакции способны протекать при комнатной или более низкой температуре под действием видимого излучения, что позволяет использовать солнечную энергию для проведения полезных процессов [1].

Разложение органических загрязнителей в воздушных и водных средах за счет фотокаталитических реакций относят к наукоемким технологиям охраны окружающей среды [1–3]. Фотокаталитические процессы или так называемые активированные окислительные процессы (АОП), которые применяются в очистке сточных вод, относятся к методам глубокого окисления и являются высокоэффективными в случае удаления органических загрязнителей, которые не разлагаются биологическими методами. К этим процессам относят различные комбинации гомогенного и

гетерогенного фотокатализа и других методов (рис. 1), которые способны генерировать сильный окислитель – гидроксильный радикал (ОН[•]). Последний имеет высокий потенциал и способен окислять огромное количество органических поллютантов.

Гетерогенный фотокатализ является наиболее привлекательными с точки зрения его экологичности и экономической целесообразности, что обусловлено применением нетоксичных катализаторов на основе полупроводниковых материалов, и находит все более широкое применение в процессах очистки различных вод. Причиной этого является возможность окисления органических веществ с достаточной степенью минерализации при невысоких температурах и существенным уменьшением энергозатрат при переходе на использование солнечного света.

В настоящее время предложено и синтезировано большое разнообразие фотокатализаторов, которые ускоряют различные реакции синтеза и разложения, протекающие при облучении светом. Большинство полупроводниковых материалов, используемых в качестве фотокатализаторов, являются оксидами металлов ZnO, SnO₂, Fe₂O₃, CdO, WO₃, In₂O₃, TiO₂. Такие материалы уже успешно используются для очистки воды и воздуха от органических загрязнений, а также для уничтожения бактерий [4].

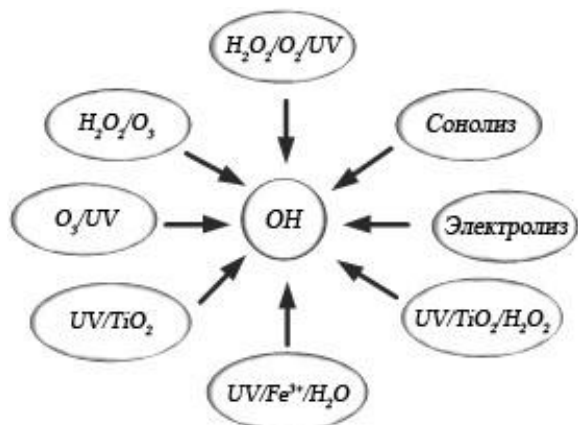


Рис. 1. Основные активированные окислительные процессы (АОП) [2]

Наибольшую популярность в качестве фотокатализатора получил оксид титана(IV), перспективность практического применения которого связывают с его высокой активностью (что позволяет реализовывать ряд физико-химических процессов окислительного типа [5–10]), а также химической стабильностью, низкой стоимостью и нетоксичностью. Однако, фотокатализ с использованием оксида титана(IV) имеет ряд существенных недостатков. Так, ширина запрещенной зоны оксида титана(IV) составляет 3.0÷3.2 эВ, то есть поглощение света им лежит в УФ-области спектра, а потому эффективность работы этого фотокатализатора под действием видимого излучения мала. Также наблюдается невысокий квантовый выход фотопревращения, что связано с большой степенью рекомбинации носителей заряда, низкой удельной площадью поверхности, а также малой адсорбционной способностью TiO_2 . Следовательно, повышение

фотокаталитической активности и квантового выхода катализаторов на основе оксида титана(IV) (особенно в диапазоне видимого света) является актуальной задачей современного фотокатализа.

МЕХАНИЗМ ФОТОКАТАЛИЗА НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА ТИТАНА(IV)

TiO_2 в природе существует в виде трех полиморфных модификаций: анатаза, рутила и брукита [11]. Как правило, в фотокатализе используют рутильную и анатазную модификации. Анатаз и рутил имеют кристаллические тетрагональные структуры, которые состоят из TiO_6 октаэдров, отличающиеся их взаимным расположением (рис. 2). Отличие в решетках структур анатаза и рутила обуславливает их различающиеся плотность и электронную зонную структуру. Поэтому, поглощение света анатазом и рутилом приходится на длину волны 388 и 413 нм соответственно.

Образование фотоактивной поверхности TiO_2 включает возникновение дырок в валентной зоне ($h^+_{зв}$) и электронов в зоне проводимости ($e^-_{зп}$) за счет поглощения фотона энергии. Последняя должна быть больше или равна ширине запрещенной зоны ($h\nu \geq E_g$) полупроводника (для TiO_2 ширина запрещенной зоны равна: для рутила – 3.0 эВ, для анатаза – 3.2 эВ) [12]. При этом дырки способствуют образованию гидроксильных радикалов и окислению органических соединений, а электроны – супероксидных радикалов и реакциям разложения и окисления [13].

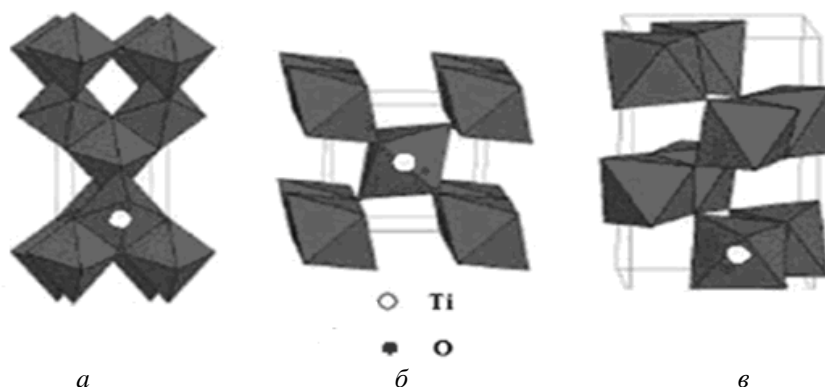
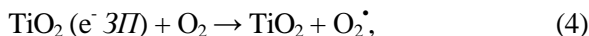
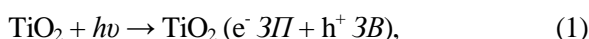


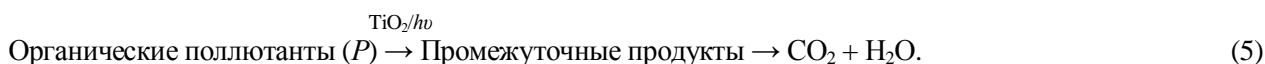
Рис. 2. Кристаллографические формы TiO_2 : (а) – анатаз; (б) – рутил; (в) – брукит [11]

Гидроксильные и супероксидные радикалы характеризуют фотокаталитическую активность TiO_2 и образуются по реакциям [14]:



где ЗП – зона проводимости, ЗВ – валентная зона.

Далее образованные гидроксильные и супероксидные радикалы вступают в реакции с органическими загрязнителями и происходит окисление последних. Общую схему фотокаталитической деградации органических загрязнителей можно представить как [15]:



Схематически механизм фотоактивации частицы TiO_2 ультрафиолетовым излучением изображен на рис. 3.

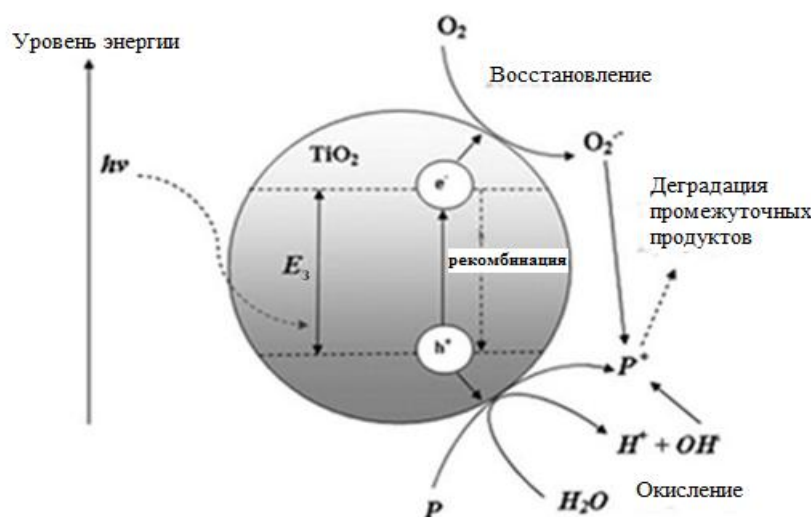


Рис. 3. Схематическое изображение механизма фотоактивации и фотокатализа на поверхности TiO_2 [16]: P – загрязнители, E_3 – ширина запрещенной зоны

Таким образом, протекание фотокаталитического окисления органических загрязнителей происходит по следующим стадиям [14]:

1. Перенос массы органических загрязнителей из жидкой фазы к поверхности TiO_2 .
2. Адсорбция органических загрязнителей на фотоактивированной поверхности TiO_2 (активация поверхности энергией фотонов происходит одновременно с первой стадией).
3. Фотокаталитическая реакция на поверхности TiO_2 .
4. Десорбция продуктов (в том числе, и промежуточных) с поверхности TiO_2 .
5. Массоперенос продуктов в жидкую среду.

Согласно представленному механизму, очевидно, что для эффективного проведения

фотокаталитического процесса, в целом, TiO_2 должен иметь высокую удельную поверхность (с целью повышения эффективности адсорбции органических соединений) и малые размеры частиц (для уменьшения рекомбинации электронно-дырочной пары). Среди факторов, которые также влияют на эффективность фотокаталитического окисления органических загрязнителей в водных растворах на TiO_2 , значительное влияние оказывает pH среды. От величины последней зависят величина адсорбции загрязнителей на TiO_2 , заряд его поверхности, окислительный потенциал и другие физико-химические свойства системы. Кроме того, создание катализатора на основе оксида титана(IV) с меньшей шириной запрещенной зоны, который бы работал в

видимом диапазоне излучения, является очень важной научно-практической задачей, для решения которой предлагается модифицирование оксида титана(IV) или создание на его основе нанокомпозитов [17–20].

Таким образом, для разработки эффективной технологии фотокаталитической очистки с помощью фотокатализатора TiO_2 , в первую очередь, необходимо получение оксида титана(IV) в высокодисперсном состоянии с развитой поверхностью и максимально узкой шириной запрещенной зоны. Наиболее широко и успешно используемым методом синтеза нанодисперсных порошков TiO_2 является золь-гель технология, которая позволяет синтезировать наночастицы высокой чистоты при относительно низких температурах с однородным гранулометрическим составом [21–25].

Целью настоящей работы является изучение влияния прекурсоров и модификаторов в процессе золь-гель синтеза на структуру, морфологию и фотокаталитическую активность нанодисперсного оксида титана(IV).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве прекурсоров для синтеза наноструктур TiO_2 использовались следующие

реактивы: 15 %-ный раствор хлорида титана(III) в хлоридной кислоте и хлорид титана(IV) квалификации «хч». Из каждого прекурсора было получено по пять образцов TiO_2 .

Синтез TiO_2 с использованием прекурсора 15 %-ного раствора хлорида титана(III) в хлоридной кислоте проводили следующим образом. Исходный раствор хлорида титана(III) доводили водой до $\text{pH} = 0.8$ и оставляли на 168 ч для гидролиза, который происходил медленно: первое помутнение и опалесценция становились заметными лишь через 72 ч. Далее на основе этого раствора готовили пять образцов, условия синтеза которых сведены в табл. 1. Отделение твердой фазы в полученных суспензиях в результате гидролиза и/или осаждения осуществляли центрифугированием с промежуточной декантацией. Далее осадки высушивали при комнатной температуре и растирали в агатовой ступке. Синтез образцов 4 и 5 проводили в присутствии ионов SO_4^{2-} путем добавления рассчитанного количества K_2SO_4 при мольном соотношении $(\text{Ti}^{3+}):(\text{SO}_4^{2-})=1:2$ и ионов фтора – добавлением KF из расчета $(\text{Ti}^{3+}):(\text{F})=1:2$.

Таблица 1. Условия синтеза образцов TiO_2

Образец	Прекурсор	$\tau_{\text{гидр}}$, час	Осадитель	Модификатор	$T_{\text{синтеза}}$, °C
1	TiCl ₃ в соляной кислоте	168	–	–	20
2			NH ₄ OH до pH=9.4		
3					
4	TiCl ₃ в соляной кислоте	168	–	K ₂ SO ₄ (мольное соотношение $(\text{Ti}^{3+}):(\text{SO}_4^{2-})=1:2$)	20
5			–	KF (мольное соотношение $(\text{Ti}^{3+}):(\text{F})=1:2$)	
6	TiCl ₄	72	–	–	60
7				CdS (0.5 масс. %)	
8				CdS (2 масс. %)	
9				CdS (4 масс. %)	
10				CdS (7 масс. %)	

Синтез TiO_2 с использованием прекурсора хлорида титана(IV) осуществляли следующим образом. Охлажденный хлорид титана(IV) при перемешивании медленно вводили в холодную дистиллированную воду (0 °C) и добавляли

цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ) в количестве 1 г. Далее раствор перемешивали в течение 30 мин и оставляли стареть при 60 °C на 72 ч. Полученные осадки отделяли центрифугированием, после чего их высуши-

вали и прокаливали при температуре 400 °С в течение 3 ч для удаления остаточного СТАВ. После этого образцы растирали в агатовой ступке. Таким образом были получены 5 образцов, которые различались количеством допирующей добавки CdS (см. табл. 1), для приготовления которой применялись водные растворы тиосульфата натрия и нитрата кадмия.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили на диффрактометре Rigaku Ultima IV в медном CuK_α излучении ($\lambda = 0.15418$ нм) со скоростью 0.02 град/с при напряжении 40 кВ и силе тока 40 мА. Рентгеноструктурный анализ осуществляли с помощью программного обеспечения прибора.

Размер частиц определяли на просвечивающем электронном микроскопе ПЕМ 125К с ускоряющим напряжением 80 кВ.

Структурно-сорбционные характеристики образцов исследовали методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на приборе Quantachrome® ASiQwin™ при -195.6 °С. Удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$) и распределение пор по радиусам рассчитывали на программном обеспечении прибора по методу теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT-метод).

Фотокаталитическую активность синтезированных образцов оценивали по способности обесцвечивать модельные растворы красителей метиленового голубого (катионного типа), конго красного и метиленового оранжевого (анионного типа) под действием ультрафиолетового излучения с длиной волны 368 нм при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

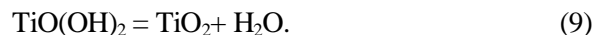
Синтез оксида титана(IV) из прекурсора трехвалентного титана осуществляли следующим образом. Как известно из литературы [21, 22], переход Ti(III) в Ti(IV) происходит вследствие гидролиза:



Далее TiO_2 образуется в результате гидролиза оксихлорида титана(IV):



а также действия осадителя:



Синтез оксида титана(IV) из хлорида титана(IV) проводили согласно реакции:



Допирующая добавка CdS в этом случае образовывалась по реакции:



На рис. 4 приведены диффрактограммы полученных образцов, которые были автоматически проанализированы пакетом программ PDXL с использованием баз данных ICDD / PDF-2, COD и картотеки JCPDS.

Согласно карточкам 00-001-0562 (анатазный TiO_2 , база ICDD / PDF-2), 03-065-0190 (рутильный TiO_2 , база ICDD / PDF-2), №29-1360 (брукитный TiO_2 , картотека JCPDS) и 00-041-1049 (CdS, база ICDD / PDF-2) образцы были идентифицированы следующим образом.

Гидролиз раствора TiCl_3 в отсутствие какого-либо осадителя или модификатора способствует образованию чистой рутильной фазы (рис. 4, образец 1).

Использование осадителя (NH_4OH) после гидролиза этого же раствора создает условия для образования не только рутила, но и анатаза, практически в равном соотношении (рис. 4, образец 2).

При отсутствии же стадии гидролиза кристаллическая фаза не образуется вообще: образец 3, синтезированный осаждением раствора хлорида титана(III) без дальнейшего гидролиза, оказался рентгеноаморфным (рис. 4, образец 3).

В результате синтеза без осадителя, но с модификатором KF образуется чистая анатазная модификация, а добавление в ходе синтеза K_2SO_4 создает условия для кристаллизации смеси анатаза и брукита (рис. 4, образец 4 и 5 соответственно).

При использовании хлорида титана(IV) без модификатора (рис. 4, образец 6) и с малым его количеством (CdS 0.2 масс. %) также образуется чистая рутильная модификация TiO_2 . С дальнейшим увеличением количества CdS, наряду с рутильной фазой, кристаллизуется и анатазная фаза TiO_2 (рис. 4, образцы 8–10), причем с увеличением количества модификатора содержание анатаза повышается. Следует

также отметить, что фаза CdS обнаружена только в образцах 9 и 10.

В табл. 2 приведены данные о соотношении фаз в полученных образцах, их удельной

поверхности и размере кристаллитов. Полученные порошки имеют самую различную удельную поверхность (от 5 и до 430 м²/г).

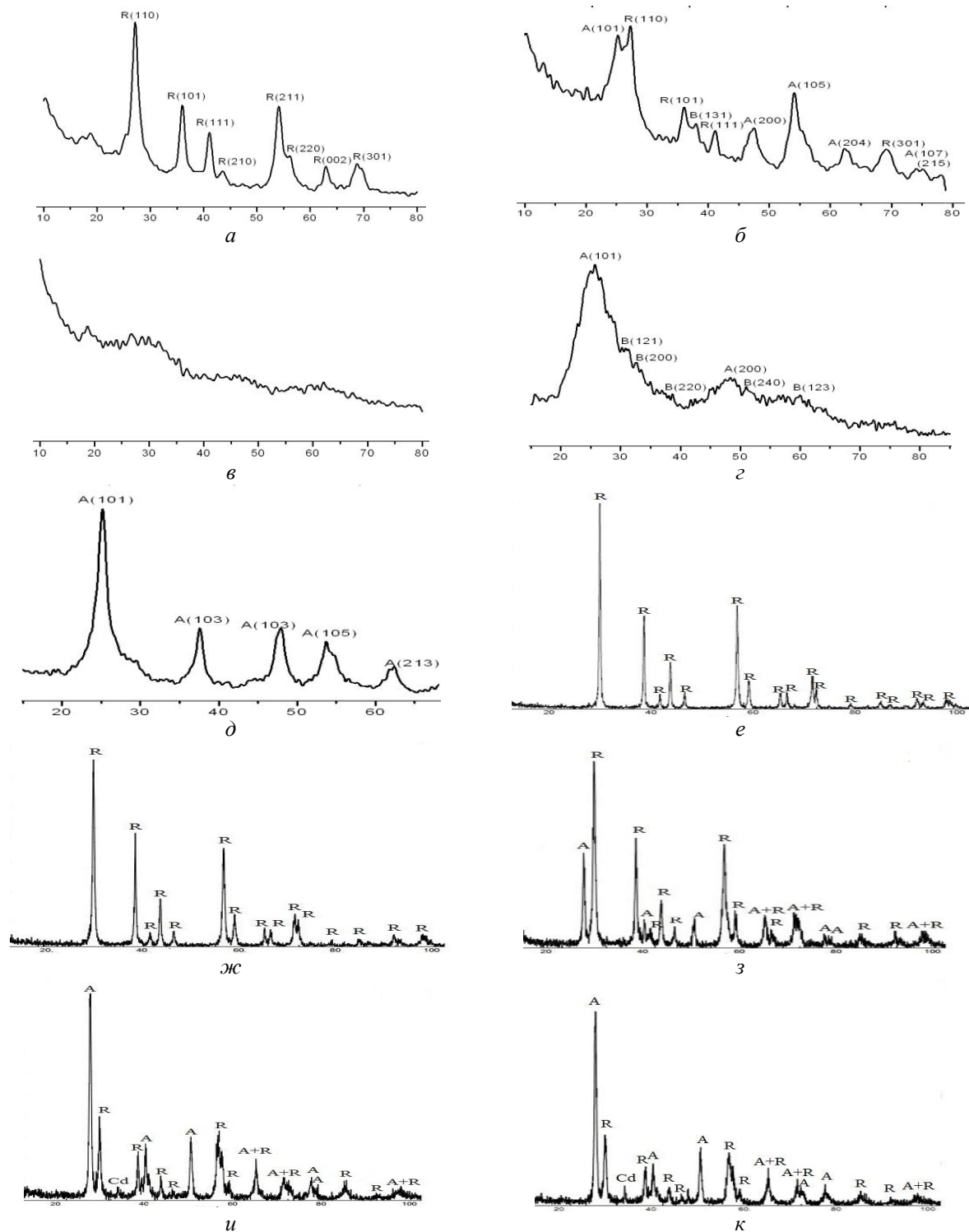


Рис. 4. Диффрактограммы синтезированных образцов оксида титана(IV): а-к – образцы 1–10 соответственно

Таблица 2. Характеристики синтезированных образцов TiO₂

Образец	Фазовый состав, %	S _{уд} , м ² /г	Размер кристаллитов, нм
1	рутил 100	270	6.2
2	анатаз 50, рутил 50	270	6.3
3	аморфный, 100	430	–
4	анатаз 40, брукит 60	5	1.2
5	анатаз 100	355	6.0
6	рутил 100	9	23.0
7	рутил 100	36	14.9
8	анатаз 26, рутил 74	48	14.6
9	анатаз 56, рутил 42, CdS 2	70	13.1
10	анатаз 63, рутил 35, CdS 3	61	13.5

Использование прекурсора TiCl₃ позволяет получить образцы с достаточно развитой поверхностью (270÷430 м²/г) и самым разнообразным фазовым составом, а использование TiCl₄ – на порядок меньше (36÷70 м²/г) с рутильной и анатазно-рутильной модификациями. При этом, в первом случае размер кристаллитов не коррелирует со значениями удельной поверхности, а во втором – коррелирует. Последнее можно объяснить, как будет показано далее, особенностями структуры и морфологии полученных частиц TiO₂.

Наибольшую поверхность имеет образец 3, т.е. аморфный TiO₂, синтезированный без стадии гидролиза. Наименьшей же удельной поверхностью обладает образец 4 смешанного анатазно-брукитного состава, синтезированный без осадителя, но с модификатором K₂SO₄.

Образцы 1 и 2 имеют одинаковую площадь поверхности, несмотря на некоторые отличия в синтезе и разницу в фазовом составе. Из этого следует, что на тип кристаллической решетки образующегося оксида титана(IV) влияет именно осадитель, а не длительность гидролиза.

Развитой поверхности можно достичь также и без осадителя, как показывает анализ S_{уд} образца 5, который синтезировался без осадителя, но с модификатором (KF), причем в присутствии последнего образуется не только чистый анатаз, но и формируется достаточно развитая поверхность фотокатализатора TiO₂. Из этого следует, что природа модификатора влияет не только на фазу, но и на структурно-сорбционные свойства образующегося оксида титана(IV).

Величина удельной поверхности образцов 5–10 возрастает с увеличением содержания допирующей добавки и проходит через максимум (при содержании CdS 4 масс. %) и,

как уже отмечалось, эта характеристика коррелирует с размерами кристаллитов.

Представленные на рис. 5 ПЭМ-изображения образцов 1–5 и 9 (ПЭМ-изображение образцов 6–8 и 10 аналогичны) указывают на разную морфологию и структуру полученных частиц TiO₂.

Как видно из рис. 5 (фото *a*), глобулярные образования образца 1 состоят, в основном, из маленьких кристаллических частиц (о чем свидетельствует полупрозрачность и серая окраска). Сами глобулы имеют размер 100–250 нм и окружены отсоединенными стержнеподобными частицами TiO₂, средний размер которых составляет ~15 нм в ширину и 50 нм в длину.

На рис. 5 (фото *б*) изображены агрегаты образца 2, состоящие из кристаллических стержней TiO₂ 20–30 нм в ширину и 70–80 нм в длину.

На ПЭМ-изображении образца 3 видно глобулы, объединенные в более крупные агрегаты аморфного оксида титана(IV) размером 800÷1000 нм, по краям которых только начинается формироваться кристаллическая фаза (рис. 5, фото *в*). Средний размер глобул образца 3 находится в пределах 250–500 нм. Аморфный состав конгломератов подтверждается также данными РФА этого образца.

Частицы образца 4 имеют форму неидеальных сфер, что объясняется наличием стадии осаждения спиртом после гидролиза.

На изображении образца 5 (рис. 5, фото *д*) видно агрегаты частичек почти сферической формы со средним размером от 30 до 70 нм. Каждый агрегат TiO₂ со всех сторон окружен оболочкой, вероятно гидратной, поскольку

высушивание этого образца проводилось при комнатной температуре.

Образцы 6–10 (рис. 5, фото *e*) имеют четко очерченные границы кристаллических почти сферических отдельных частиц, различающихся между собой только размерами.

Из пяти синтезированных образцов TiO_2 (исходный прекурсор TiCl_3) фотокаталитическую активность по отношению к конго красному (представителю анионных краси-

телей) показал только один образец – образец 1, причем степень обесцвечивания красителя на нем составила 100 %. Образцы 2 и 3 не адсорбировали раствор конго красного, а образцы 4 и 5 вообще изменяли его окраску с красной на синюю.

В отношении метиленового синего (представителя катионных красителей) порошки TiO_2 вели себя иначе, как это показано на диаграмме на рис. 6.

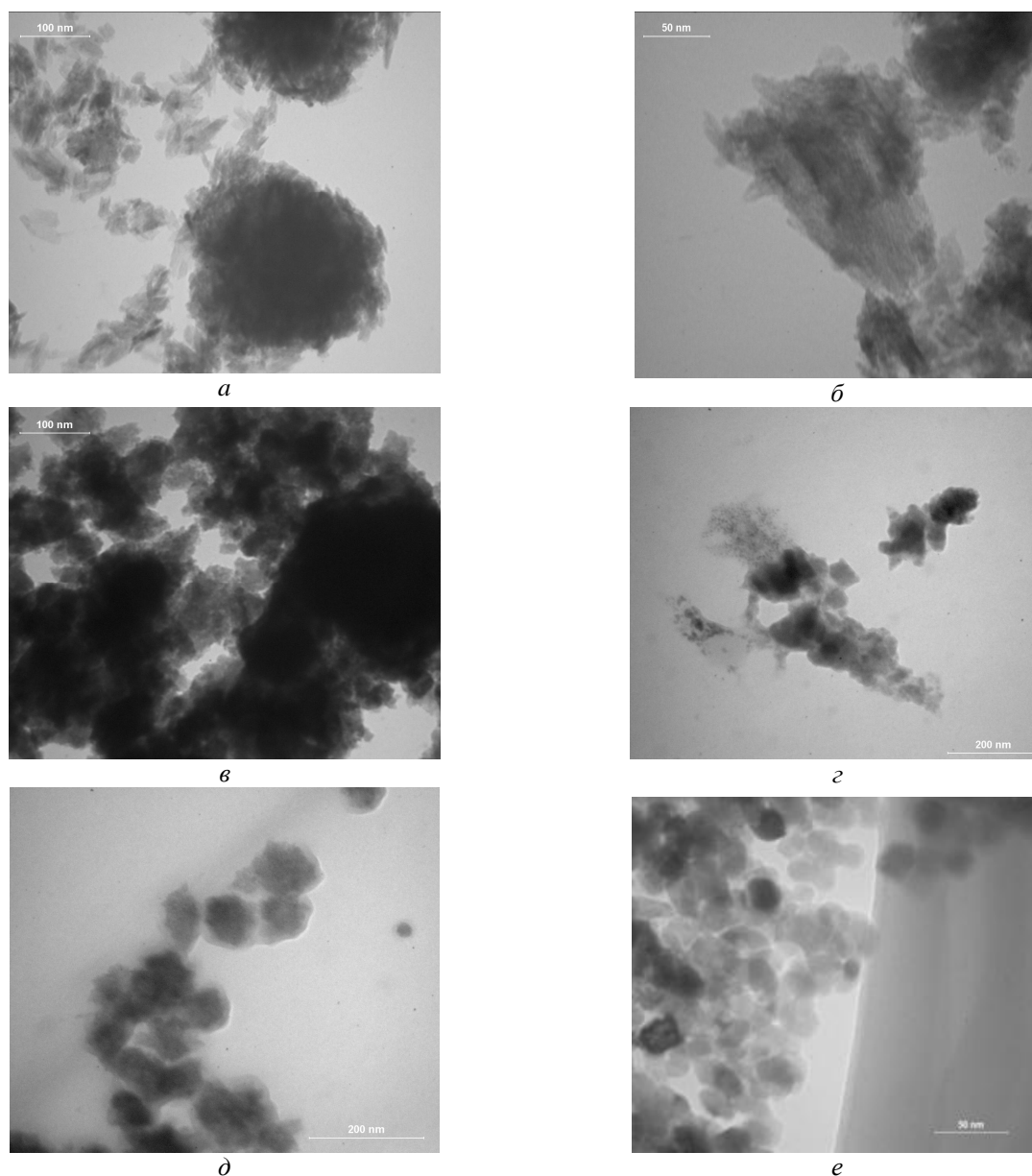


Рис. 5. ПЭМ-изображения образцов: *a* – образца 1; *б* – образца 2; *в* – образца 3; *г* – образца 4; *д* – образца 5; *е* – образца 9

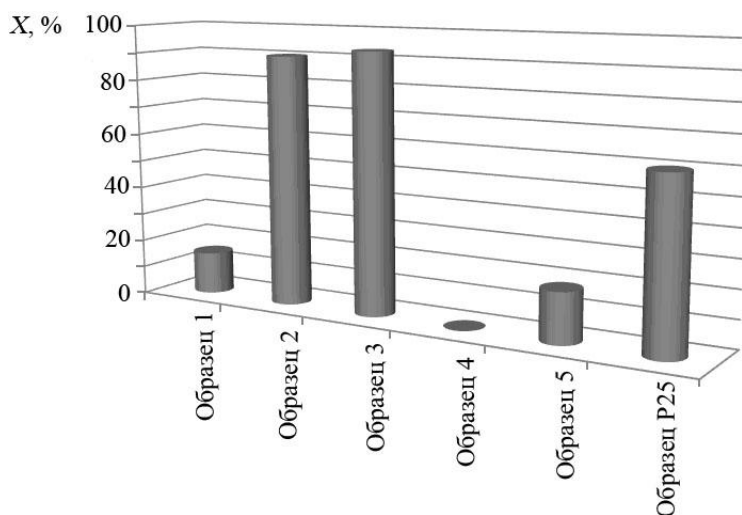


Рис. 6. Фотокаталитическая активность (X , %) синтезированных образцов 1–5 и промышленного образца P25 фирмы Evonik по отношению к метиленовому синему

В способности к обесцвечиванию метиленового синего образец 1 удовлетворительных результатов не показал: максимально зафиксированная степень превращения не превышала 13.5 %.

Образец 2, наоборот, показал высокую активность по метиленовому синему ($X = 88.5$ %), но, как уже упоминалось, по отношению к конго красному фотокаталитической активности не проявлял совсем.

Образец 3 по способности удалять красители очень похож на образец 2; он обесцвечивает метиленовый синий почти на

91 % и был совершенно неактивен по отношению к конго красному.

Образец 4 не обесцвечивал ни метиленовый синий, ни конго красный. Более того, конго красный при контакте с образцом 4 менял свою окраску с красной на синюю. Невысокая фотокаталитическая активность образца 4 объясняется низкими значениями удельной поверхности, а также изоляцией кристаллов оксида титана(IV) содержащими серу частицами, которые, агрегируя, образуют глобулы округлой формы размером около 1 мкм, что соответствует данным работы [22].

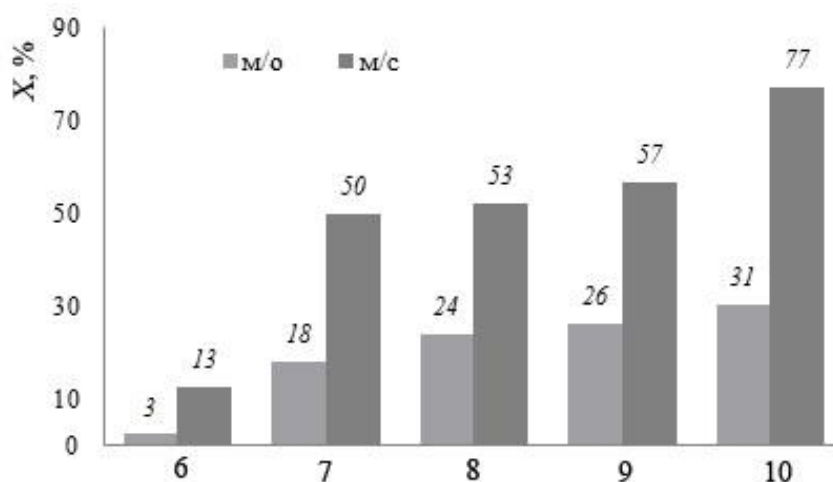


Рис. 7. Фотокаталитическая активность (X , %) синтезированных образцов 6–10 по отношению к метиленовому синему и метиловому оранжевому

Степень обесцвечивания раствора метиленового синего образцом 5 составляет 17 %, в то время как обесцвечивания раствора конго красного на нем не происходит.

Фотокаталитическую активность синтезированных наноструктур оксида титана(IV) сравнивали с эталонным фотокатализатором Evonik P25, который обесцвечивал раствор метиленового синего на 60 %, а конго красного на 83 %.

На рис. 7 представлены данные по фотокаталитической активности образцов 6–10 (исходный прекурсор $TiCl_4$) в растворах метилового оранжевого (анионный краситель) и метиленового синего. Как видно из диаграммы, данная серия катализаторов проявляет наибольшую активность к красителям катионного типа, причем с увеличением количества допирующей добавки активность повышается. К анионным красителям образцы 6–10 также проявляют активность, которая аналогичным образом увеличивается с повышением количества допирующей добавки.

ВЫВОДЫ

Рассмотрены преимущества использования гетерогенных фотокатализаторов на основе

оксида титана(IV) и механизм фотокатализа на их поверхности, свидетельствующие о перспективности данного окислительного метода для удаления органических загрязнителей из воды. Предложены пути повышения фотокаталитической активности фотокатализаторов на основе оксида титана(IV) путем модифицирования последних.

Синтезировано две серии образцов TiO_2 из различных прекурсоров с и без модификаторов. Показано, что использование разных прекурсоров и/или модификаторов позволяет получить самые разнообразные по своим свойствам фотокатализаторы, которые кардинально различаются как фазовым составом, так и структурными-сорбционно характеристиками ($S_{уд}$ от 5 до 430 m^2/g).

Установлено, что полученные образцы проявляют высокую активность к красителям как анионного (до 100 %), так и катионного типов (до 90 %). При этом представленные низкотемпературные методы синтеза TiO_2 являются технологически и экономически целесообразными. Выявлено, что отдельные полученные образцы оксида титана(IV) проявляют активность даже более высокую, чем коммерческие продукты [26].

Характеризація та фотоактивність оксиду титану(IV), одержаного з різних прекурсорів

Т.А. Донцова, І.Н. Іваненко, І.М. Астрелін

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут"
просп. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна, dontsova@ua.fm

Розглянуто переваги використання гетерогенного фотокаталізу для видалення органічних речовин з води та його механізм, а також показані шляхи підвищення активності фотокатализаторів. Синтезована серія зразків фотокатализаторів на основі оксиду титану(IV). Показано, що використання різних прекурсоров та модифікаторів дозволяє отримати найрізноманітніші за своїми фізико-хімічними характеристиками катализатори. Отримані зразки проявляють високу активність до барвників як аніонного, так і катіонного типів.

Ключові слова: оксид титану(IV), золь-гель метод, анатаз, рутил, брукіт, гетерогенний фотокатализ, фотоактивність

Characterization and photoactivity of titanium(IV) oxide obtained from different precursors

T.A. Dontsova, I.N. Ivanenko, I.M. Astrelin

National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute"
37 Peremogy Avenue, Kyiv, 03056, Ukraine, dontsova@ua.fm

The advantages of using heterogeneous photocatalysis for removing organic substances from water and process mechanism are examined. Series of titanium(IV) oxide catalysts from the various precursors and with/without modifiers are synthesized. The use of different precursors and modifiers has been shown to provide a wide variety of physical and chemical characteristics of the catalysts. The obtained samples exhibited high activity to the dyes of both anionic and cationic types.

Keywords: titanium(IV) oxide, sol-gel method, anatase, rutile, brookite, heterogeneous photocatalysis, photoactivity

ЛИТЕРАТУРА

1. Nazeeruddin M.K., Gratzel M.J. Photocatalysis // Photochem. Photobiol A: Chem. – 2001. – V. 145 – P. 252–257.
2. Vinu R., Madras G. Environmental remediation by photocatalysis // Journal of the Indian Institute of Science. – 2010. – V. 90, N 2. – P.189–230.
3. Ollis D.F. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air / Ed. by D.F. Ollis, H. Al-Ekabi. – Elsevier, 1993. – 820 p.
4. Herrmann J.-M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications // Topics in Catalysis. – 2005. – V. 34, N 1–4. – P. 49–65.
5. Соболева Н.М., Носович А.А., Гончарук В.В. Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды // Хим. технол. воды. – 2007. – Т. 29, № 2. – С. 125–159.
6. Шелимов Б.Н., Казанский В.Б. Фотохимические процессы на поверхности нанесенных оксидных систем. – Новосибирск: Наука, 1991. – 28 с.
7. Nozik A.J. Photoelectrolysis of water using semiconducting TiO₂ crystals // Nature. – 2002. – V. 36, N 11. – P. 2703–2710.
8. Prasad G., Chandra Babu K.S., Srivastava O. Photocatalysis on TiO₂ // Int. J. Hydr. En. – 2007. – V. 148. – P. 172–177.
9. Федотова М.П., Воронова Г.А., Емельянова Е.Ю. и др. Нанодисперсные фотокатализаторы на основе диоксида титана // Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83, № 8. – P. 27–34.
10. Барияк А.Я., Бесага Х.С., Бобицкий Я.В., Вахула Я.І. Нанофотокатализаторы на основе титану (IV) оксиду: синтез та властивості (Огляд) // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10, № 3. – С. 515–523.
11. Li J.-G., Ishigaki T., Sun X. Anatase, brookite, and rutile nanocrystals via redox reactions conditions: phase-selective synthesis and physicochemical properties // J. Phys. Chem. C. – 2007. – V. 111. – P. 72–79.
12. Wyckoff R.W. Crystal Structures. – New York, John Wiley & Sons, 1963. – 76 с.
13. Thompson T.L., Yates J.T. Surface science studies of the photoactivation of TiO₂-New photochemical processes // Chem. Rev. – 2006. – V. 106. – P. 4428–4453.
14. Park J.-Y., Lee C., Jung K.W., Jung D. Structure Related Photocatalytic Properties of TiO₂. // Bull. Korean Chem. Soc. – 2009. – V. 30, N 2. – P. 402–404.
15. Донцова Т.А., Бредихін І.В. Механізм фотокаталізу на поверхні TiO₂ // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2013. – Т. 89, № 3. – С. 114–119.
16. Tan S.S., Zou L., Hu E. Photocatalytic reduction of carbon dioxide into gaseous hydrocarbon using TiO₂ pellets // Catalysis Today. – 2006. – V. 115. – P. 269–273.
17. Ahmed S., Rasul M.G., Martens W.N. Advances in heterogeneous photocatalytic degradation of phenols and dyes in

- wastewater: a review // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 2011. – V. 215, N 4. – P. 3–31.
18. *Diebold U.* The surface science of titanium dioxide // *Sur. Sci. Rep.* – 2003. – V. 48. – P. 53–229.
 19. *Xiaobo Ch., Mao S.* Titanium Dioxide: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications // *Chem. Rev.* – 2006. – V. 111, N 7. – P. 2656–2672.
 20. *Bakardjieva S.* Photoactivity of anatase–rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase // *Appl. Catal. B.* – 2005. – V. 58. – P. 193–202.
 21. *Ahmad A., Awan G.H., Aziz S.* Synthesis and applications of TiO₂ nanoparticles // *Pakistan Engineering*. – 2009. – V. 283. – P. 3107–3116.
 22. *Chen X., Mao S.S.* Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications // *Chem. Rev.* – 2007. – V. 107. – P. 2891–2959.
 23. *Hafizah N., Sopyan I.* Nanosized TiO₂ photocatalyst powder via sol-gel method: effect of hydrolysis degree on powder properties // *Int. J. Photoen.* – 2009. – V. 78. – P. 40–48.
 24. *Pookmanee P., Phanichphant S.* Titanium dioxide powder prepared by a sol-gel method // *J. Cer. Proc. Res.* – 2009. – V. 2. – P. 167–170.
 25. *Inaba R., Fukahori T., Hamamoto M., Ohno T.* Synthesis of nanosized TiO₂ particles in reverse micelle systems and their photocatalytic activity for degradation of toluene in gas phase // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2006. – V. 260. – P. 247–254.
 26. Пат. на корисну модель 88862 Україна, МПК С 01 G 23/053(2006.01). Спосіб низькотемпературного синтезу стрижнеподібних наночасточок TiO₂ / В.В. Троць, Т.А. Донцова, І.М. Іваненко, І.М. Астрелін; заявник і патентовласник Нац. техн. ун-т України «КПІ». – У 201309037; заявл. 18.07.2013; опубл. 10.04.2014, Бюл. №7, 2014 – 4 с.: іл.

Поступила 30.09.2014, принята 26.11.2014