

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

БАКАЛАВРСЬКА РОБОТА

на здобуття освітнього рівня Бакалавр
на тему:

Фотокаталітична активність діоксиду титану, допованого S

Виконав:

студент IV курсу, групи Х(з)-41
спеціальності 102 Хімія
Луканюк Л.В.

Керівник:

к.т.н., доцент кафедри хімії
Микитин І.М.

Рецензент:

д.х.н., професор кафедри хімії
Миронюк І.Ф.

м. Івано-Франківськ – 2023 рік
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Факультет природничих наук
Кафедра хімії
Освітній рівень перший (бакалаврський)

Затверджено на засіданні
кафедри хімії
Протокол № 9 від 18.10.2022 р.
Завідувач кафедри
_____ МIRONYUK I. F.
(підпис)

ЗАВДАННЯ НА ДИПЛОМНУ РОБОТУ СТУДЕНТУ

_____ Луканюку Любомиру Володимировичу
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Фотокаталітична активність діоксиду титану, допованого S

Керівник роботи Микитин Ігор Михайлович, к.т.н., доцент кафедри хімії
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

2. Перелік питань, які потрібно розробити:

1. Розглянути основні принципи і механізми фотокаталітичної деструкції органічних барвників.

2. Провести дослідження фотокаталітичних властивостей одержаних зразків мезопористого діоксиду титану і діоксиду титану допованого Сульфуром.

3. Дата видачі завдання _____ 2023 р _____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	<i>Огляд літературних джерел, узагальнення та систематизація теоретичних матеріалів</i>	<i>Січень - лютий</i>	<i>Рукопис</i>
2.	<i>Дослідження фотокаталітичних властивостей синтезованих зразків</i>	<i>Березень - квітень</i>	<i>Рукопис</i>
3.	<i>Оформлення роботи та демонстраційного матеріалу</i>	<i>Травень</i>	<i>Рукопис Презентація</i>

Студент

_____ Луканюк Л.В.

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень.....	4
Вступ.....	5
Розділ 1. Літературний огляд.....	7
1.1. Структура та властивості TiO_2	7
1.2. Барвники.....	8
1.2.1. Класифікація барвників.....	8
1.2.2. Фотокаталітична деградація барвників.....	10
1.2.3. TiO_2 як фотокаталізатор для деградації барвників.....	12
1.2.4. Основні принципи та механізм фотокаталітичної деструкції барвників.....	13
1.2.5. Фактори, що впливають на фотокаталітичну деградацію барвників.....	15
1.3. Стратегії покращення фотокаталітичних властивостей TiO_2	23
1.3.1. Фотокаталіз шляхом застосування передових процедур окислення..	23
1.3.2. Розробка ефективних фотокаталізаторів TiO_2 шляхом легування....	25
1.3.3. Вплив неметалевого легування.....	26
1.3.4. Стабільність нелегованого титану.....	27
1.3.5. S-легований TiO_2 (S- TiO_2 або SdT).....	27
Розділ 2. Експериментальна частина.....	30
2.1. Приготування мезопористого TiO_2 та фотокаталізаторів допованих Сульфуром.....	30
2.2. Точка нульового заряду TiO_2 та S- TiO_2	30
2.3. Ізотерми адсорбції TiO_2 та S- TiO_2	32
2.4. Фотокаталітична деградація Конго червоного на синтезованих каталізаторах TiO_2	34
2.5. Кінетика фотокаталітичної деструкції.....	36
Висновки.....	39
Список використаних джерел.....	40

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

БСК – біологічне споживання кисню

ЗОВ – загальний органічний вуглець

КЧ – Конго червоний

МС – метиленовий синій

РОВ – розчинений органічний вуглець

ТНЗ – точка нульового заряду

ТС – тіосечовина

УФ – ультрафіолетовий

ХСК – хімічне споживання кисню

ВСТУП

Актуальність теми. Діоксид титану (TiO_2) є найбільш широко використовуваним фотокаталізатором для очищення навколишнього середовища [1]. Однак, через свою велику ширину забороненої зони ($E_g = 3,20$ еВ для анатазу), TiO_2 може бути активним виключно в ультрафіолетовій (УФ) області. Обмежена активність, зумовлена ультрафіолетом, знижує його загальну ефективність при природному сонячному опроміненні, що обмежує його практичне застосування. Розширення забороненої зони TiO_2 є однією з надійних стратегій підвищення його фотокаталітичної ефективності, оскільки це може розширити поглинання з УФ-області до області видимого світла. До теперішнього часу було зроблено багато спроб отримати активний у видимому світлі TiO_2 шляхом введення в його кристалічну решітку різних домішок, включаючи метали [2] і неметалічні елементи [3]. Хоча металеві домішки можуть дати бажаний зсув поглинання TiO_2 з УФ-області в область видимого світла, багато з них також служать центрами рекомбінації, які помітно знижують фотокаталітичну ефективність [4]. Нещодавно було виявлено, що звуження забороненої зони шляхом легування TiO_2 неметалами (такими як N, C, S і F) є більш ефективним способом отримання фотокаталізаторів з високою каталітичною активністю при опроміненні видимим світлом. Як важливий тип фотокаталізаторів, активованих видимим світлом, леговані TiO_2 , фотокаталізатори, леговані S, привертають велику увагу завдяки своїй високій фотокаталітичній активності, структурній стабільності та ефективному маніпулюванню шириною забороненої зони.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, наказами, рішеннями. Тема дипломної роботи затверджена на засіданні кафедри хімії (протокол № 9 від 18.10.2022 р.) та на засіданні Вченої ради факультету природничих наук (протокол № 9 від 18.10.2022 р.).

Об'єктом дослідження є діоксид титану легований S.

Предметом дослідження є одержання та фізико-хімічні властивості діоксиду титану легованого S.

Мета та завдання дослідження.

Мета роботи полягає у вивченні фотокаталітичних властивостей діоксиду титану легованого S.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні **завдання**:

- провести літературний огляд за тематикою роботи;
- синтезувати діоксид титану легований S;
- провести серію фотокаталітичних експериментів та проаналізувати отримані результати.

Методи дослідження. Для виконання поставлених у роботі завдань використовувалися наступні методи дослідження: аналіз і синтез, порівняння та узагальнення теоретичних даних, представлених у науковій літературі, експеримент та метод формалізації.

Науковою новизною є створення фотокаталізатора діоксиду титану допованого S з активністю у видимому світлі.

Практичне значення.

Структура та обсяг роботи. Бакалаврська робота складається зі вступу, двох розділів, висновків, списку використаних джерел (40 найменувань), містить 5 таблиць та 13 рисунків. Загальний обсяг роботи складає 44 сторінки.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Структура та властивості TiO_2

TiO_2 має три основні поліморфи: анатаз, рутил і брукіт (рис. 1.1) (Landmann et al. 2012; Pelaez et al. 2012). Спільною первинною структурною одиницею цих фаз є октаедр TiO_6 . Структурна відмінність цих фаз зумовлена різним розташуванням октаедрів. Рутил кристалізується в тетрагональній системі (просторова група $P4_2/mnm$). У рутилу кожен октаедр має десять сусідів: два спільних ребра і вісім спільних кутів. Сусіди мають спільні кути вздовж напрямку типу $[110]$. Анатаз також належить до тетрагональної системи, але до просторової групи $I4_1/amd$. Вона складається з октаедрів TiO_6 , що мають спільні грані. Кутовий октаедр утворює площини $[001]$. Об'ємний брукіт є метастабільною фазою, яка кристалізується в орторомбічній системі (просторова група $Pbca$). При високому тиску нестехіометричні сполуки TiO_{2-x} також можуть бути отримані.

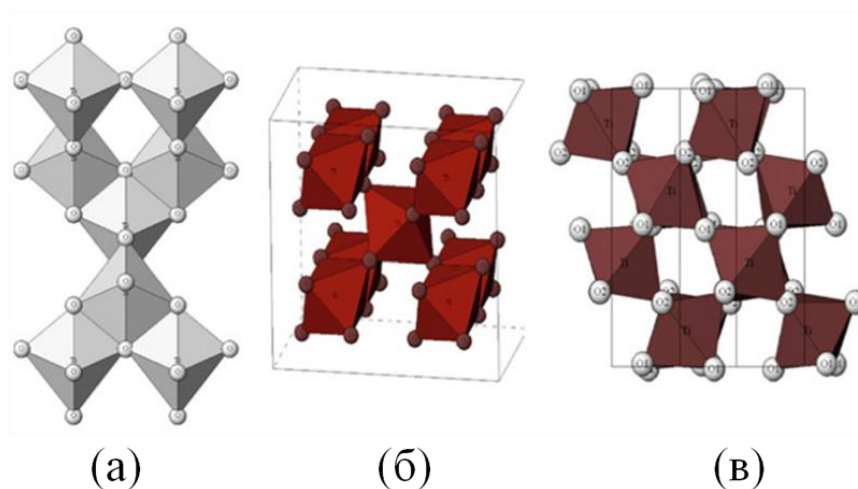


Рисунок. 1.1. Структура основних поліморфів діоксиду титану: (а) анатазу, (б) рутилу та (в) брукіту

Об'ємна структура рутилу титану є найбільш термодинамічно стабільною фазою. Однак на нанорозмірному рівні, коли розмір частинок менший за 11 нм або становить від 11 до 35 нм, більш стабільними фазами стають анатаз і брукіт, відповідно (Zhang and Banfield 2000). Значення

ширини забороненої зони об'ємного рутилу, анатазу та брукіту становлять 3,0, 3,2 та 3,4 еВ відповідно (табл. 1.1).

Таблиця 1.1.

Характеристики основних поліморфів діоксиду титану

	Анараз	Рутил	Брукіт
Кристалографічна система	Тетрагональна	Тетрагональна	Орторомбічна
Просторова група	I4 ₁ /amd	P4 ₂ /mnm	Pbca
Параметри комірки (Å)	a: 3.793	a: 4.5937	a: 5.456
	c: 9.512	c: 2.9618	b: 5.497
			c: 5.1
Густина (см ³ /г)	3.89	4.42	4.12
Ширина забороненої зони (eV)	3.2	3.0	3.4
Показник заломлення	2.561	2.605	2.581

У спектрі комбінаційного розсіювання об'ємного анатазу спостерігається дуже інтенсивна смуга при близько 143 см⁻¹ (наприклад, смуга), і ця мода зміщується до більш високих хвильових чисел у нанокристалічних матеріалах (Kelly et al. 1997; Zhang et al. 2000). Завдяки своїм властивостям титан широко використовується в процесах очищення води, таких як адсорбція або фотодеградація. Зокрема, останній з них широко використовується для видалення аніонних або катіонних барвників.

Як згадувалося вище, двома основними поліморфами TiO₂ є рутил і анатаз. Вважається, що анатаз має вищу фотокаталітичну активність порівняно з рутилом через більшу питому поверхню, а отже, і реакційну здатність.

1.2. Барвники

1.2.1. Класифікація барвників

Барвники зазвичай мають багато структурних різновидів, і їх повна класифікація за одним параметром дуже складна і не має сенсу з точки зору практичного розуміння. Однак барвники зазвичай поділяють на різні групи і класи залежно від їхнього джерела і загальної структури барвника.

Серед основних категорій барвників азобарвники є найбільшою групою барвників, і понад 50 % усіх барвників, що використовуються в

промисловості, є азобарвниками. Азобарвники характеризуються подвійним зв'язком азоту ($-N=N-$), де принаймні один з атомів азоту приєднаний до ароматичної групи (кільця нафталіну або бензолу). Крім того, вони мають амфотерні властивості завдяки наявності додаткових карбоксильних, гідроксильних, аміно- або сульфоксильних функціональних груп. Азобарвники можуть поводитися як аніонні (депротоновані на кислотній групі), катіонні (протоновані на аміногрупі) або неіонні залежно від рН середовища. Найвідоміші азобарвники: кислотні барвники, основні барвники (катіонні барвники), прямі барвники (субстанційні барвники), дисперсні барвники (неіонні барвники), реактивні барвники, кубові барвники та сірчані барвники. Барвники за загальною структурою також можна класифікувати як аніонні, неіонні та катіонні барвники. До аніонних барвників в основному належать прямі кислотні та реактивні барвники. Основні неіоногенні барвники включають дисперсні барвники, які не іонізуються у водному середовищі, а основні катіонні барвники включають основні та дисперсні барвники.

Таблиця 1.2.

Типи та характеристика класифікації азобарвників

Клас барвника	Характеристика
Кислотні	Водорозчинні аніонні сполуки
Основні	Водорозчинні, застосовуються в слабокислих фарбувальних ваннах, дуже яскраві барвники
Прямі	Водорозчинні, аніонні сполуки, застосовуються без протрава
Дисперсні	Нерозчинні у воді
Реактивні	Водорозчинні, аніонні сполуки, найбільший клас барвників
Сірчисті	Органічні сполуки, що містять сірку або сульфід натрію
Кубові	Найдавніші барвники, хімічно складні, нерозчинні у воді

1.2.2. Фотокаталітична деградація барвників

Гетерогенний фотокаталіз зарекомендував себе як ефективний інструмент для деградації атмосферних і водних органічних забруднювачів. Він використовує сонячне світло в присутності напівпровідникового фотокаталізатора для прискорення очищення навколишнього середовища від забруднювачів і руйнування високотоксичних молекул. Тип використовуваного випромінювання залежить від типу каталізатора, тобто чистий TiO_2 працює в ультрафіолетовому світлі (370-415 нм). Видиме світло також може бути використане для збудження, але через відсутність відповідного каталізатора та інші фактори, воно вважається менш ефективним джерелом для опромінення. Взагалі кажучи, про кінцеві продукти фотокаталізу TiO_2 не повідомлялося належним чином, що ускладнює оцінку фотокаталізу. Реакції молекул барвника на фотокаталізаторах TiO_2 є досить заплутаними, і їх можна розділити на наступні категорії відповідно до продуктів фотокаталізу. (1) Фотодеколоризація включає просте фотоокислення або фотовідновлення, де барвники можуть повертатися до початкової форми шляхом відповідного зворотного відновлення або зворотного окислення, відповідно. (2) Фотодеградація передбачає розкладання барвника на деякі стабільні продукти. Це найпоширеніша назва фотокаталітичної обробки барвників. (3) Фотомінералізація розглядається як повне розкладання до CO_2 , H_2O , N_2 , NO_3^- , NO_2^- тощо. Метою ідеального фотокаталізу повинна бути мінералізація. (4) Фоторозкладання може означати як фотодеградацію, так і мінералізацію по-різному, залежно від дослідників. Однак воно рідко передбачає знебарвлення. Надалі в цьому огляді ми намагатимемося використовувати ці терміни якомога точніше.

Для того, щоб оцінити ступінь фотодеградації барвника, досягнутий під час обробки, зазвичай визначають утворення CO_2 та неорганічних іонів. Однак у реальних стічних водах неможливо виміряти точну концентрацію цих іонів. У таких випадках для моніторингу ступеня мінералізації барвників

використовується визначення загального органічного вуглецю (ЗОВ) або вимірювання хімічного споживання кисню (ХСК) чи біологічного споживання кисню (БСК). Загалом, за нижчої концентрації барвника і для сполук, які не утворюють стабільних проміжних продуктів, повна мінералізація відбувається з однаковим періодом напіврозпаду для вихідного барвника і проміжних продуктів, але за вищої концентрації проміжних продуктів мінералізація відбувається повільніше, ніж деградація вихідного барвника. На сьогоднішній день встановлено, що більшість азобарвників проходять повну мінералізацію, за винятком триазинових барвників. Останні не піддаються повній мінералізації через високу стабільність триазинового ядра і стабільних проміжних продуктів ціанурової кислоти. Однак, на щастя, ці проміжні продукти не є токсичними. Зазвичай значення ХСК або ЗОВ зменшуються з часом опромінення, тоді як кількість іонів NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-} і NO_3^- збільшується.

Для молекул хлорованих барвників іони Cl^- є першими з іонів, які з'являються під час фотокаталітичної деградації. Це може бути цікавим у фотокаталітичному біологічному очищенні, яке, як правило, не є ефективним для хлорованих сполук. Азот мінералізується до NH_4^+ , NO_3^- і N_2 в залежності від початкового ступеня окислення азоту, структури субстрату і часу опромінення. Загальна кількість нітрогеновмісних іонів, присутніх у розчині в кінці експерименту, зазвичай нижча, ніж очікується за стехіометрією, що вказує на те, що N-вмісні речовини залишаються адсорбованими на поверхні фотокаталізатора або, найімовірніше, що значна кількість N_2 та/або NH_3 була утворена і переведена в газову фазу.

Барвники, що містять атоми сірки, переважно мінералізуються в сульфат-іони стехіометрично. Нестехіометричне утворення сульфат-іонів зазвичай пояснюють сильною адсорбцією SO_4^- на поверхні фотокаталізатора, яка може частково гальмувати швидкість реакції. Загалом, встановлено, що нітрат-аніони мало впливають на кінетику реакції, тоді як сульфат-, хлорид- і фосфат-іони, особливо в концентраціях понад 10^{-3} моль дм^{-3} , можуть

знижувати швидкість на 20-70 % через конкурентну адсорбцію на фотоактивованих ділянках реакції.

1.2.3. TiO_2 як фотокаталізатор для деградації барвників

Серед різних типів фотокаталізаторів фотокаталітичне окислення за допомогою діоксиду титану (TiO_2) привертає велику увагу в останні кілька років завдяки своїй нетоксичності, сильній окислювальній здатності та довготривалій фотостабільності. Діоксид титану (TiO_2) – це білий порошкоподібний напівпровідник з широкою забороненою зоною 3,0-3,2 еВ. Він може збуджуватися ультрафіолетовим світлом з довжиною хвилі нижче приблизно 415 нм (у рутильній формі). Однак використання TiO_2 обмежене, оскільки лише близько 3-4 % сонячного спектру потрапляє в УФ-діапазон. Загалом, існує три типи діоксиду титану: анатаз, рутил і брукіт. Загалом наночастинки TiO_2 широко доступні на ринку або можуть бути легко отримані за допомогою золь-гель методу. Як правило, анатазна фаза має розмір частинок 10 нм або менше з шириною забороненої зони 3,2 еВ, що відповідає довжині УФ-хвилі 385 нм. Для порівняння, хоча існують деякі винятки, рутилова фаза зазвичай має розмір частинок порядку 50 нм або близько того. Крім того, рутил має меншу ширину забороненої зони 3,0 еВ з довжиною хвилі збудження, що простягається до видимого діапазону 410 нм. Термодинаміка диктує, що нагрівання фази анатазу призводить до поступового фазового перетворення анатазу в рутил, і тому, залежно від методу приготування, суміш фаз анатаз-рутил можна легко приготувати або придбати. Наприклад, деякі комерційно доступні TiO_2 , які є сумішшю двох фаз, 80 % анатазу і 20 % рутилу, і зазвичай мають площу БЕТ 50 $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$, широко вивчалися.

Більшість досліджень було проведено з анатазною фазою через її високу фотокаталітичну ефективність та адсорбційну спорідненість до органічних сполук порівняно з рутиловою фазою. Shiga et al. використовуючи нанокристалічні плівкові електроди TiO_2 для фотоелектрохімічної активності, показали, що анатаз має вищу

фотоактивність, ніж рутилова фаза, при більшій довжині хвилі. Це пов'язано з тим, що анатазна фаза завдяки більшій здатності до захоплення дірок (приблизно в 10 разів) демонструє меншу швидкість рекомбінації порівняно з рутиловим типом. Тому анатаз, як правило, вважається фотохімічно більш активною фазою TiO_2 завдяки цим комбінованим ефектам. Крім того, нещодавно розроблені різні форми TiO_2 , такі як порошки TiO_2 , плівки TiO_2 , підтримувані TiO_2 , нанотрубки TiO_2 і леговані TiO_2 , були оцінені через деградацію барвників і фенольних сполук. Такі дослідження продемонстрували вищу ефективність різних форм TiO_2 , що використовуються для видалення барвників та фенольних сполук з водних розчинів.

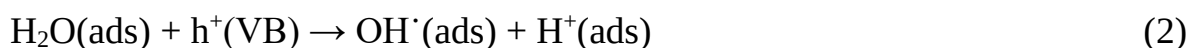
1.2.4. Основні принципи та механізм фотокаталітичної деструкції барвників

Механізм непрямої деградації барвника

а. Фотозбудження. Фотокаталітична реакція ініціюється, коли фотоелектрон в результаті опромінення переходить з валентної зони напівпровідникового фотокаталізатора, наприклад, TiO_2 , в порожню зону провідності. Поглинений фотон має енергію ($h\nu$), яка дорівнює або перевищує ширину забороненої зони напівпровідникового фотокаталізатора. Процес збудження залишає після себе дірку у валентній зоні ($h\nu_{VB}^+$). Таким чином, в кінцевому результаті утворюється пара електронів і дірок (e^-/h^+), як показано в рівнянні (1) нижче.



б. Іонізація води. Фотогенеровані дірки у валентній зоні потім реагують з водою, утворюючи радикал $\text{OH}^\cdot$.



Радикал $\text{HO}^\cdot$, що утворюється на опроміненій поверхні напівпровідника, є надзвичайно потужним окислювачем. Він неселективно атакує адсорбовані органічні молекули або ті, що знаходяться дуже близько до поверхні каталізатора, спричиняючи їх мінералізацію до певної міри,

залежно від їхньої структури та рівня стабільності. Він не тільки легко атакує органічні забруднювачі, але також може атакувати мікроорганізми для їх посиленого знезараження.

с. Іонсорбція кисню. У той час як фотогенерована дірка (h_{VB}^+) реагує з поверхнево зв'язаною водою або OH^- з утворенням гідроксильного радикала, електрон провідності (e_{CB}^-) поглинається киснем з утворенням аніонного супероксидного радикала (O_2^-).



Цей супероксид-іон може не тільки брати участь у подальшому процесі окислення, але й запобігати електронно-дірковій рекомбінації, підтримуючи таким чином електронну нейтральність всередині молекули TiO_2 .

d. Протонування супероксиду. Утворений супероксид (O_2^-) протонується, утворюючи гідропероксильний радикал ($HO_2^\cdot$), а потім H_2O_2 , який далі дисоціює на високоактивні гідроксильні радикали ($OH^\cdot$).



На поверхні фотозбудженого напівпровідникового фотокаталізатора зазвичай відбуваються процеси окиснення і відновлення. на поверхні фотозбудженого напівпровідникового фотокаталізатора.

Прямий механізм деградації барвників

Завдяки здатності барвників легко поглинати частину видимого світла, інший механізм фотокаталітичної деградації барвників також може відбуватися під дією видимого світла. Цей механізм полягає в переході барвника під дією фотона видимого світла ($\lambda > 400\text{ нм}$) з основного стану (Барвник) у триплетний збуджений стан (Барвник*). Цей збуджений стан барвника далі перетворюється на напівокислений радіальний катіон

(Барвник⁺) шляхом інжекції електронів у зону провідності TiO₂. Внаслідок реакції між цими захопленими електронами та розчиненим киснем у системі утворюються аніони супероксидного радикалу (O₂⁻), які, в свою чергу, призводять до утворення гідроксильних радикалів (OH[·]). Ці радикали OH[·] головним чином відповідають за окислення органічних сполук, представлених рівняннями 10, 11.

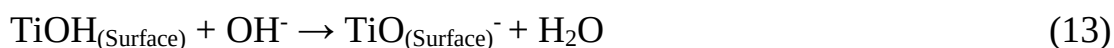


Згідно з багатьма дослідженнями, непрямий механізм зазвичай переважає над прямим, і його внесок у деградацію барвника набагато виразніший, ніж механізм, ініційований видимим світлом. Вважається, що останній є набагато повільнішою реакцією порівняно з непрямим механізмом.

1.2.5. Фактори, що впливають на фотокаталітичну деградацію барвників

Вплив рН

рН є одним з важливих параметрів для фотокаталітичної деградації барвника, оскільки він може впливати на швидкість реакції барвника кількома способами, як пояснюється далі. Він може впливати на адсорбцію барвника на поверхні напівпровідника, оскільки поверхневий заряд каталізатора залежить від рН розчину. Чжу та ін. продемонстрували, що ефект рН пов'язаний з властивостями поверхневого заряду фотокаталізаторів і може бути пояснений на основі теорії точки нульового заряду (ТНЗ). Точка нульового заряду для частинок TiO₂ має значення рН_{ТНЗ} = 6,8. При значеннях рН нижче рН_{ТНЗ} (рН < 6,8) або в кислому розчині поверхня каталізатора отримує позитивний заряд і навпаки згідно з рівняннями (12) і (13), наведеними нижче.



Коли рН нижче значення ТНЗ, поверхня адсорбенту заряджається

позитивно, і поверхня стає притягуючою аніони/відштовхуючою катіони. І навпаки, вище ТНЗ поверхня адсорбенту заряджається негативно і стає притягуючою до катіонів/відштовхуючою до аніонів.

Чжу та ін. пояснили, що найвищий ступінь знебарвлення метилового оранжевого, який спостерігався при рН 2, пояснюється електростатичним притяганням між позитивно зарядженою поверхнею каталізатора та аніонами метилового оранжевого, що призвело до збільшення ступеня адсорбції та 97 % фотодеколонізації. Однак, результати обробки барвника на основі сили адсорбції барвника не можуть бути пояснені, оскільки існує багато інших параметрів, що діють одночасно. Наприклад, Муруганандхам та ін. виявили, що збільшення рН з 1 до 9 збільшує швидкість знебарвлення реактивного оранжевого 4 (аніонний барвник) з 25,27 % до 90,49 % за 40 хвилин і деградації з 15,16 % до 87,24 % за 80 хвилин, відповідно. Однак, швидша швидкість видалення кольору і фотодеградації спостерігалася при лужному рН. На противагу цьому, дослідження деградації деяких азобарвників показали переконливі результати. Наприклад, кислотно-жовтий 17 (аніонний барвник) виявився більш деградованим при рН 3, тоді як оранжевий II (аніонний барвник) і амідочорний 10В (аніонний барвник) показали максимальну деградацію при рН 9.

рН також може впливати на весь механізм фотокаталітичної деградації барвника і, таким чином, на швидкість деградації. Наприклад, позитивні дірки, що утворюються при низьких значеннях рН, діють як основні види окислення, однак при більш високих або нейтральних значеннях рН гідроксильні радикали ($\text{OH}^\cdot$) в основному відповідають за процес окислення. З одного боку, ці радикали можуть утворюватися в лужному розчині, однак, з іншого боку, ділянки поверхні напівпровідника можуть не адсорбувати аніони барвника через електростатичне відштовхування, тим самим зменшуючи їх деградацію, і навпаки. Вважається, що гідроксильні радикали відіграють важливу роль у розщепленні спряженої системи $-\text{N}=\text{N}-$ в азобарвниках під час фотодеградації за допомогою TiO_2 . Азосполука $-\text{N}=\text{N}-$

в основному вразлива до електрофільної атаки гідроксильного радикала. Рига та ін. повідомили, що швидкість знебарвлення і деградації барвника зростає зі збільшенням рН. У той час як при нижчих значеннях рН концентрація H^+ зростає, і ці іони H^+ взаємодіють з азосполуками, зменшуючи електронну густину азогрупи, що призводить до зниження реакційної здатності гідроксильних радикалів за електрофільним механізмом.

Повідомлялося, що барвник з позитивним зарядом демонструє вищу швидкість адсорбції на немодифікованому TiO_2 , ніж барвники з негативним зарядом (аніонні). Було досліджено, що діоксид титану має вищу окислювальну активність за нижчих значень рН, однак надлишок H^+ за дуже низьких значень рН також може знизити швидкість реакції. Це можна пояснити властивістю частинок TiO_2 агломеруватися при низькому або кислому середовищі, що може зменшити площу поверхні каталізатора для максимальної адсорбції барвника, а також поглинання фотонів. Bizani та ін. повідомили, що вплив рН на швидкість деградації барвника можна пояснити, головним чином, модифікацією електричного подвійного шару на межі поділу фаз тверде тіло-електроліт, що впливає на процеси сорбції-десорбції та розділення фотогенерованих електронно-діркових пар на поверхні напівпровідникових частинок.

Вплив сили адсорбції забруднювача

У гетерогенному фотокаталізі важливу роль відіграє конкурентна адсорбція між молекулами води і молекулами-мішенями, які підлягають деградації. Це пов'язано з тим, що фотогенеровані окислювачі не можуть мігрувати далеко від центрів їх утворення, що призводить до незначної або дуже повільної швидкості деградації в декількох нанометрових шарах навколо поверхні частинок каталізатора. Однак у різних дослідженнях багато авторів не повідомляють про прямий зв'язок між адсорбцією і фотодеструкцією. У деяких випадках адсорбція сполук або проміжних продуктів може діяти як отрута на поверхні каталізатора. Вотьє та ін. повідомили, що для належної адсорбції барвника завжди необхідна

електростатична взаємодія між молекулою барвника та гідроксильними групами фотокаталізатора.

Бізані та ін. повідомили, що сильна адсорбція може призвести до утворення багаточарових молекул барвника навколо поверхні частинок каталізатора. Це може призвести до обмеженої взаємодії між збудженою молекулою барвника і каталізатором у випадку прямого механізму деградації або між вхідним світлом і каталізатором у випадку непрямого механізму. В обох випадках очікується, що процес фотоокислення зменшиться. Це може бути причиною того, що початкова швидкість знебарвлення барвника є нижчою в кислих розчинах. З іншого боку, в лужних розчинах зниження початкової швидкості деградації відображає труднощі наближення аніонних молекул барвника до поверхні каталізатора.

Вплив інтенсивності світла

Механізм зонної сенсibilізації не має жодного впливу на швидкість або механізм фотокаталітичної деструкції. Однак різні дослідження показали, що зі збільшенням інтенсивності світла швидкість фотокаталітичної деградації зростає. Коллаццо та ін. порівняли здатність прямого розкладання чорного 38 барвника TiO_2 , легованого азотом, під дією видимого світла і сонячного світла. Було підтверджено, що допований азотом TiO_2 завдяки вищому поглинанню у видимій області показав вищу деградацію барвника (60 % за 6 годин) під дією видимого світла. При опроміненні сонячним світлом ефективність деградації TiO_2 , легованого N, була дещо вищою, ніж у нелегованого TiO_2 , як показано на рис. 1.2.

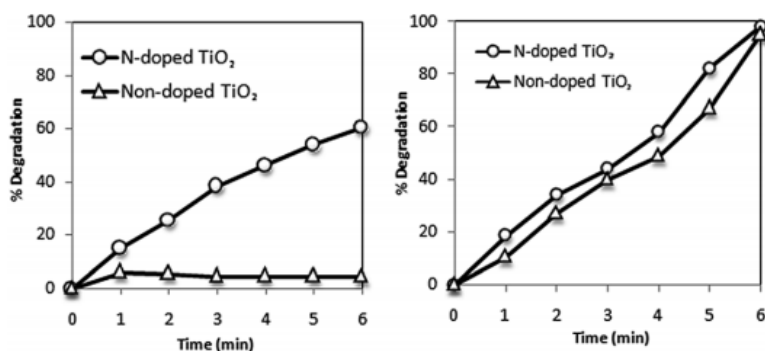


Рисунок 1.2. Фотокаталітична деградація прямого чорного 38 як функція

часу під дією видимого світла (ліворуч) та сонячного світла (праворуч).

Умови експерименту: $C_0 = 0,055 \text{ г л}^{-1}$, $C_{\text{каталізатор}} = 1,0 \text{ г л}^{-1}$, $\text{pH} = 2,5$, $T = 25^\circ\text{C}$

Вплив навантаження на фотокаталізатор

Щоб уникнути надмірного використання каталізатора, необхідно розрахувати оптимальну дозу або завантаження каталізатора для ефективного видалення барвника. Звичайно, кількість необхідних каталізаторів залежить від конфігурації реактора, інтенсивності світла, типу цільового барвника, а також типу і морфології частинок каталізатора. Через ці численні фактори існують розбіжності в оптимальній дозі каталізатора, яку використовують різні дослідники. Кілька авторів досліджували вплив завантаження каталізатора на швидкість реакції фотокаталітичного окиснення. Рига та ін. повідомили, що кількість барвника, адсорбованого на поверхні каталізатора, як правило, збільшується зі збільшенням навантаження TiO_2 або використовуваного каталізатора. Було виявлено, що в цілому завантаження TiO_2 збільшує швидкість фотодеколонізації, особливо до 1000 мг л^{-1} із загальною швидкістю видалення 60 % ЗОВ.

Каур та ін. повідомили, що в усіх оптимізованих умовах ефективності доза каталізатора для максимального фотокаталітичного розкладання реактивного червоного 198 становить $0,3 \text{ г л}^{-1}$. Однак в іншому дослідженні оптимізованою умовою для споживання TiO_2 було вказано $0,5 \text{ г л}^{-1}$. Махві та ін. дослідили, що збільшення кількості каталізатора до рівня, постійного при оптимізованому рівні поглинання світла (зазвичай $0,4 \text{ г л}^{-1}$), збільшує ступінь знебарвлення. Також Муруганандхам та ін. повідомили, що збільшення ваги каталізатора з $1,0$ до $4,0 \text{ г л}^{-1}$ різко збільшує ступінь знебарвлення барвника з 69,27 % до 95,23 % за 60 хвилин і деградацію барвника з 74,54 % до 97,29 % за 150 хвилин. Подібне спостереження було зроблено й іншими авторами.

Очевидно, що спочатку швидкість фотодеструкції зростає зі збільшенням кількості фотокаталізатора, а потім зменшується зі збільшенням концентрації каталізатора (рис.1.3.). Цю тенденцію можна пояснити трьома

МОЖЛИВОСТЯМИ:

1. Коли всі молекули барвника адсорбовані на поверхні фотокаталізатора, додавання більшої кількості фотокаталізатора не матиме подальшого підвищувального ефекту на ефективність деградації.

2. Інша можлива причина може бути пов'язана з тим, що надлишок частинок фотокаталізатора може збільшити непрозорість суспензії, що може уповільнити швидкість деградації. Чжу та ін. у своєму дослідженні повідомили, що при збільшенні кількості фотокаталізатора з 0,05 до 0,5 г л⁻¹ кількість поглинутих фотонів збільшилася, що свідчить про 97 % фотокаталітичне знебарвлення розчину метилового оранжевого. Однак було виявлено, що при дозуванні фотокаталізатора понад 0,5 г л⁻¹ константи швидкості зменшуються через блокування проникнення світла надмірною кількістю фотокаталізатора.

3. Більше того, взаємодія частинка-частинка стає значною зі збільшенням кількості частинок у розчині. Це може призвести до збільшення швидкості дезактивації активованих молекул при зіткненні з частинками діоксиду титану в основному стані і, отже, до зменшення концентрації барвника.

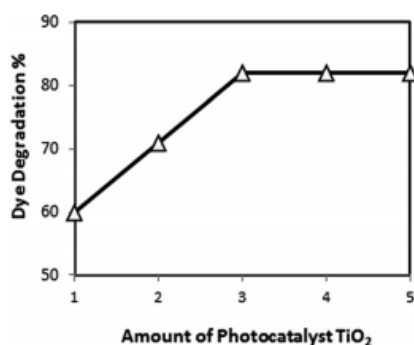


Рисунок 1.3.. Вплив збільшення завантаження каталізатора TiO₂ (у грамах) на швидкість деструкції барвника

Вплив початкової концентрації барвника

Раніше повідомлялося, що зі збільшенням концентрації барвника константа швидкості знебарвлення (k) зменшується. Початкова концентрація барвника може впливати на швидкість фотодеструкції з двох основних

причин.

(1) У високих концентраціях барвника більше активних центрів можуть бути покриті іонами барвника. Це в подальшому може призвести до зменшення утворення ОН-радикалів на поверхні каталізатора. Illinois et al. вивчали вплив різних початкових концентрацій барвника реактивного жовтого 125 на фотокаталітичне знебарвлення і деградацію в діапазоні концентрацій 0,025-0,1 г л⁻¹. Вони дійшли висновку, що збільшення концентрації барвника зробить процес менш ефективним через зменшення ефективності деградації.

(2) Чжу та ін. повідомили, що довжина пробігу фотонів, які потрапляють у розчин, зменшується зі збільшенням початкової концентрації метилового оранжевого. Зворотна тенденція спостерігається для нижчих концентрацій, тим самим збільшуючи кількість фотонів, що поглинаються каталізатором. Про такий самий ефект {Zhu, 2005 #167} повідомили Ван та ін. під час дослідження фотокаталітичної деградації комерційних барвників з використанням оксиду цинку в якості фотокаталізатора.

Вплив неорганічних солей

Присутність мінеральних іонів у стічних водах, що містять барвники, є поширеним явищем. Повідомлялося, що деякі катіони, такі як мідь, фосфат і залізо, мають здатність знижувати ефективність фотодеструкції у певних концентраціях. Однією з основних причин є те, що ці речовини можуть конкурувати з барвниками за активні центри на поверхні TiO₂ і, таким чином, дезактивувати фотокаталізатор, що призводить до зменшення розкладання цільових барвників. У той час як кальцій, магній і цинк, як було досліджено, мають незначний вплив на фотодеградацію органічних сполук, що пов'язано з тим, що ці катіони присутні у своїх найвищих ступенях окислення, не спричиняючи жодного інгібуючого ефекту.

Стічні води фарбувальної промисловості містять значну кількість неорганічних аніонів, таких як карбонати, хлориди, нітрати та сульфати. Присутність цих солей спричиняє колоїдну нестабільність, збільшує

масообмін і зменшує поверхневий контакт між молекулою барвника та фотокаталізатором. Деградація барвників зменшується в присутності цих іонів. Іони CO_3^{2-} і HCO_3^- можуть поглинати радикали $\text{HO}^\cdot$.



Зменшення ефективності деградації в присутності хлорид-іону пов'язане з дірковими властивостями хлорид-іону.



Утворені аніони хлорид-радикалів також можуть блокувати активні центри поверхні каталізатора. Інгібуючий вплив хлорид- і фосфат-іонів на фотокаталітичну деградацію також вже був описаний. Інгібуючий ефект іона CO_3^{2-} є більшим, ніж інгібуючий ефект іона Cl^- .

Ван та ін. повідомили про вплив NO_3^- і SO_4^{2-} на фотодеградацію реактивного червоного барвника 2 під впливом УФ-опромінення, констатуючи збільшення видалення барвника. Чжу та ін. також повідомили про ті ж результати, що присутність NO_3^- прискорює фотокаталітичну деградацію азобарвника при опроміненні видимим світлом у їхньому експерименті. Це можна пояснити прямим або непрямим утворенням гідроксильних радикалів:



SO_4^{2-} у фотокаталітичній деградації барвників відіграє дві важливі ролі. SO_4^{2-} , переміщуючи молекулу барвника до межі розділу фаз, збільшує іонну силу води, що призводить до підвищення фотокаталітичної ефективності. Крім того, адсорбований SO_4^{2-} реагує з утвореними дірками валентної зони, утворюючи $\text{SO}_4^\cdot$. Ця реакція між SO_4^{2-} і фотогенерованим $h\nu_{\text{VB}}^+$ на поверхні

фотокаталізатора може запобігти рекомбінації електронів і дірок, підвищуючи швидкість фотодеградації:



$\text{SO}_4^{\cdot -}$ є дуже сильним окислювачем з окислювально-відновним потенціалом +2,6 В, що може посилити деградацію барвника. Крім того, швидкість деградації також залежить від типу використовуваної солі. Цей ефект вивчався різними авторами.

Вплив додавання окислювачів

Додавання потужних окислювачів, таких як пероксид водню (H_2O_2) і пероксиди сульфат калію ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) до суспензій TiO_2 є добре відомою процедурою, яка збільшує швидкість фотоокислення. Вважається, що пероксид водню відіграє подвійну роль у процесі фотокаталітичної деструкції. Він приймає електрон із зони провідності, таким чином сприяючи розділенню зарядів, а також утворює радикали $\text{OH}^{\cdot}$.



При концентрації H_2O_2 , більшій за критичну, він може діяти як поглинач дірок або $\text{OH}^{\cdot}$, або реагувати з TiO_2 з утворенням пероксидних сполук, які негативно впливають на фотокаталітичну дію. Bizani та ін. повідомили, що додавання окислювачів, таких як H_2O_2 , виявляється більш ефективним у фотокаталітичній деградації барвників, ніж $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, хоча їхня ефективність у знебарвленні розчинів може бути зворотною. Проміжні продукти розкладання барвників показали вищі значення токсичності за участю $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, ніж фотокаталітичний процес за участю H_2O_2 , що вказує на часткове видалення РОВ (розчиненого органічного вуглецю) і токсичності.

1.3. Стратегії покращення фотокаталітичних властивостей TiO_2

1.3.1. Фотокаталіз шляхом застосування передових процедур окислення

Останнім часом методи кавітації привертають увагу як передові процедури окислення для видалення канцерогенних хімічних речовин,

присутніх у воді. Кавітація передбачає ріст, зародження та імпульсивний колапс мікробульбашок і порожнин, які виникають за частки мікросекунд, вивільняючи велику кількість енергії на невеликій ділянці, яка поводить себе як мікрореактори. В акустичній кавітації зміни тиску в рідині відбуваються за допомогою звукових хвиль (від 16 кГц до 100 МГц) за допомогою ультразвукових перетворювачів, як показано на рис. 1.4. Це призводить до утворення коливальних бульбашок різного розміру, що рухаються з різною швидкістю. Рухом бульбашок та їх радіальною пульсацією можна керувати за допомогою акустичного поля в резонансній системі. Було помічено, що покращення завдяки такому синергетичному механізму пов'язане з деагломераційним ефектом фотокаталізатора під дією ультразвуку, що призводить до збільшення площі поверхні та каталітичної продуктивності. Однак промислове застосування ультразвуково індукованої кавітації є проблемою через неефективний розподіл кавітаційної активності у великих масштабах. Ван та ін. вивчали ефективність комбінованої обробки, в якій вони використовували фотокаталіз і кавітацію водяного струменя для деградації реактивного червоного барвника 2. Результати показали значне підвищення фотокаталітичної активності до 136 %.

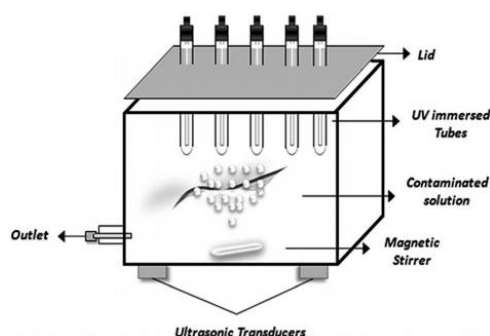


Рисунок 1.4. Застосування кавітаційної технології до фотокаталізу з використанням ультразвукових перетворювачів для ефективного очищення органічних забруднень

У гідродинамічній кавітації кавітація створюється за рахунок варіацій тиску, отриманих шляхом зміни швидкості і зниження статичного тиску, що відбувається при проходженні рідини через звуження. Saharan et al.

повідомили, що гідродинамічна кавітація є більш енергоефективною порівняно з акустичною кавітацією і має вищу деградацію за еквівалентною потужністю/розсіюванням енергії. Крім того, нещодавно з'явилися інші АОТ, що включають деградацію органічних забруднень за допомогою $\text{SO}_4^{\cdot-}$. Вони включають радіолітичну, фотолітичну або термічну активацію персульфатного або пероксидного зв'язку для його розщеплення з утворенням $\text{SO}_4^{\cdot-}$. $\text{SO}_4^{\cdot-}$ показав вищий потенціал відновлення 2,5-3,1 В порівняно з $\text{OH}^{\cdot}$, який має стандартний потенціал відновлення 1,8-2,7 В. Крім того, він більш селективний до окислення органічних забруднень у широкому діапазоні рН. Крім того, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ має довший період напіврозпаду, що залежить від його переваги в реакціях, пов'язаних з перенесенням електронів, тоді як $\text{OH}^{\cdot}$ з однаковою перевагою бере участь у кожній реакції.

1.3.2. Розробка ефективних фотокаталізаторів TiO_2 шляхом легування

Існують різні дослідження фотокаталітичної деградації барвників з використанням TiO_2 у декількох модифікованих формах для покращення продуктивності під дією видимого світла. До них відносяться адсорбція і поверхневе комплексоутворення на TiO_2 , легування неметалами, легування іонами лантаноїдів, легування перехідними металами, легування благородними металами і багатоатомне легування. Основною метою легування є зменшення забороненої зони чистого TiO_2 (3,2 еВ для фази анатазу), щоб перенести смугу поглинання з ультрафіолетової у видиму область. На рис. 1.5 нижче показано спрощене і відносне положення смуг і ширину забороненої зони чистого, легуваного металами і неметалами TiO_2 .

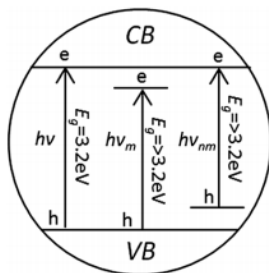


Рисунок 1.5. Спрощені відносні енергетичні погані положення і ширини смуг для чистого ($h\nu$) легуваного металом ($h\nu_m$) і нелегуваного металом ($h\nu_{nm}$)

1.3.3. Вплив неметалевого легування

Досліджуються різні підходи для запобігання рекомбінації електронно-діркових пар, які фотогенеруються нелегованим TiO_2 . Легування змінює електронну збірку TiO_2 , що сприяє його переходу з ультрафіолетової області у видиму. Легування титану будь-якими речовинами підвищує його здатність надавати хімічні властивості цього конкретного матеріалу; наприклад, високий ступінь кристалічності в основному обумовлений великою площею поверхні і великим розміром кристалів, що в кінцевому підсумку підвищує фотокаталітичну активність і зменшує поділ заряду при фотогенерації рекомбінації пар e^-/h^+ [38,39]. Тим не менш, легування або модифікація TiO_2 за допомогою неметалів/аніонів було ретельно продумано, щоб подолати використання максимальної енергії, високу фотокаталітичну активність, скоротити час поділу заряду і підвищити ефективність TiO_2 , і вплив різних параметрів було обговорено в цій статті. Крім того, обговорювалися неметалеві домішки, такі як вуглець (C) [40-42], азот (N) [43-47], сірка (S) [47,48], бор (B) [49,50], йод (I) [51], N/F-легований TiO_2 [30,52], L-амінокислоти (потрійне легування C-N або C-N-S)- TiO_2 , композити C-N- TiO_2 /НТН і т.д. Було досліджено сумісність (N), і спостерігалось покращення фотокаталітичних характеристик та морфології TiO_2 [23], а також його композитів [15]. Крім того, нанокompозит GO/ TiO_2 показав підвищену фотокаталітичну ефективність [53]. Все більше уваги приділяється очищенню забруднених вод пористими мінеральними композиційними матеріалами. Зростання неметалевих губчастих мінералів призвело до високої питомої поверхні, сильної адсорбційної здатності та специфічного накопичення хімічних речовин [54]. Монтморилоніт з підтримкою TiO_2 (MMT/ TiO_2) вирішить проблему когезії частинок TiO_2 . Забруднювачі можуть бути адсорбовані на поверхні нано TiO_2 , щоб підвищити ймовірність іонного обміну і контакту між каталізаторами і забруднювачами та швидкість руйнування. Таким чином, пориста комплексна система MMT/ TiO_2 може

підвищити ефективність фоторозкладання за рахунок зменшення агрегації та інтенсифікації фотокаталітичної реакції. Порівняно покращене поглинання композитного матеріалу у видимому світлі становить (390-780 нм); отже, ММТ/ TiO_2 також покращує оптичну поглинальну здатність з 70 до 87 %, замість використання TiO_2 окремо [55].

1.3.4. Стабільність нелегованого титану

Нелегований TiO_2 має вищу каталітичну активність порівняно з нелегованим титаном, оскільки він має підвищену здатність поглинати видиме світло, а отже, більш високу фотокаталітичну активність. Крім того, ширина забороненої зони стає вужчою, оскільки в кристалічній решітці титану відбувається заміщення кисню. Майже всі неметали зменшують відновлюваність дуетів e^-/h^+ , але також зменшують енергію забороненої зони титану за рахунок утворення апертурної енергії. Таким чином, легування неметалами в TiO_2 є підходом до підвищення каталітичної активності та здатності збирання видимого світла. Тому можна з упевненістю стверджувати, що легувана неметалами титанія може виявитися активним каталізатором видимого світла для деградації різних барвників [112]. Вей Го (Wei Guo) та його колеги повідомили про практичне застосування легovanого нітрогену TiO_2 для сонячних елементів, чутливих до барвників, оскільки сонячні елементи, чутливі до барвників на основі титану, легovanого N, показали на 10,1 % більшу ефективність перетворення і є більш стабільними завдяки індукції N в титановий фотоелектрод [113]. У літературі також повідомляється про ефективне застосування фотосенсибілізаторів, легovanих вуглецем (C) і бором (B) [114].

1.3.5. S-легований TiO_2 (S/ TiO_2 або SdT)

Серед усіх неметалів сірку було б важко допінгувати титаном, оскільки для заміни S на O в діоксиді титану потрібна велика кількість енергії утворення [158]. На відміну від попереднього твердження, S/ TiO_2 (SdT) (анатаз) був синтезований з використанням TiS_2 (дисульфід титану) шляхом окислювального відпалу. Тому це легування призвело до червоного зміщення

смуги поглинання SdT, а не нелегованого титану. Крім того, його використовували для фотокаталітичної деградації метиленового синього (МС). SdT досить ефективно індукував опромінення метиленового синього у видимій області спектра, як показано на рисунку 8 [159].

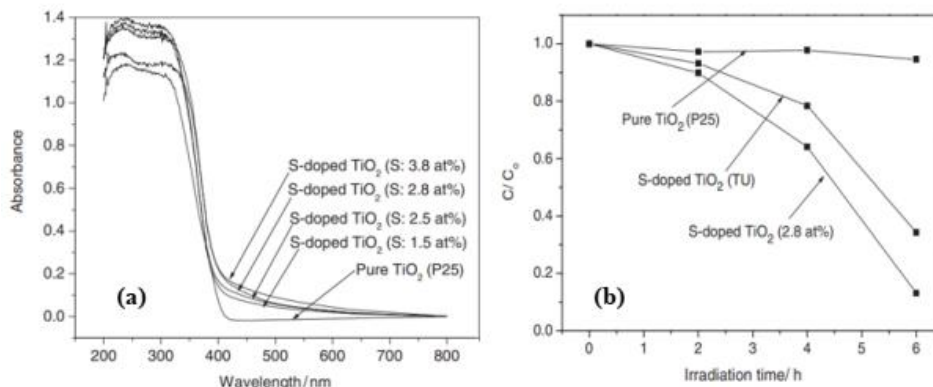


Рисунок 8. Реакція різних концентрацій сірки в S-легованому TiO_2 ; (b) фотокаталітична деградація 4-хлорфенолу чистим TiO_2 , SdT, отриманим методом ThU, та SdT, отриманим гідротермальним способом і досліджено за допомогою УФ-спектроскопії

SdT також отримували нагріванням порошку TiS_2 в розчині HCl при 180 градусах, що є порівняно нижчою температурою порівняно з традиційними методами синтезу SdT. Традиційно його отримують термічним розкладанням тіосечовини (ТС) при підвищених температурах, тоді як ТС є джерелом сірки. Сформульований SdT при зниженій температурі був використаний для дезамінування 4-хлорфенолу; було зроблено висновок, що одностадійний гідротермальний процес виробництва SdT був успішним для опромінення 4-хлорфенолу фотокаталітичною активністю у видимому світлі [160].

За допомогою сольвотермічного методу було синтезовано легований сіркою і сульфат TiO_2 (SdST), джерелом сірки слугував калій персульфат, і досліджено швидкість опромінення фенолу. Як відомо, титан має нижчу фотокаталітичну активність у видимому світлі, оскільки він має широку заборонену зону, яка обмежує поглинання ультрафіолетового світла довжиною хвилі менше 387 нм. Однак каталізатор SdST показав вищу

активність деструкції фенолу, ніж чистий TiO_2 , особливо в діапазоні більше 450 нм (довший діапазон видимого світла). Майже 51,3 % захисного матеріалу (фенолу) було розкладено при співвідношенні каталізатора (SdST) 0,5 протягом 10 годин у зазначених діапазонах, як показано на рис. 1.6 і в табл. 1.2 [161].

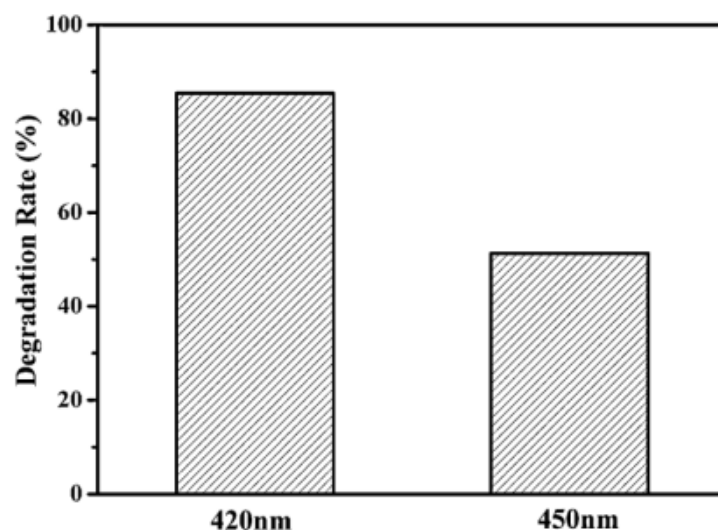


Рисунок 1.6. Фотокаталітична деградація фенолу з використанням SdST-0.5 при опроміненні з різною довжиною хвилі

Таблиця 1.2.

Огляд фотокаталізаторів TiO_2 , легованих S, синтезованих різними методами та вихідними прекурсорами

Рік вивчення	Метод	Прекурсор TiO_2	Джерело сірки
2003	Окислювальне нагрівання	Анатаз	TiS_2
2006	Низькотемпературний гідротермальний	Анатаз	порошок TiS_2 з розчином HCl
2012	Сольвотермічний	ТБОТ	Калій персульфат
2016	Метод перекису вільного окислювача	Анатаз	Тіосечовина (ТС)

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Приготування мезопористого TiO_2 та фотокаталізаторів допованих Сульфуром

Фотокаталізатори, використані в ході даної дослідницької роботи, включають мезопористий TiO_2 та TiO_2 допований Сульфуром (2 % S- TiO_2 , 4 % S- TiO_2 , 8 % S- TiO_2).

Для отримання зразків ми скористалися золь-гель методом. Нижче наведено загальну процедуру приготування.

Діоксид титану синтезували золь-гель методом. Як прекурсор використовували розчин титанового аквакомплексу $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{3+} \cdot 3\text{Cl}^-$. Для отримання наночастинок TiO_2 до розчину прекурсора титанового аквакомплексу додавали розчин солі Na_2SO_4 (10 мас. %). Одержували зразки з вмістом Сульфуру 2 %, 4 % і 8 %. Мезопористий TiO_2 одержували за тою ж методикою, але без додавання солі.

У результаті конденсації молекул $\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в реакційному середовищі утворилися глобулярні частинки TiO_2 . До дисперсії додавали по краплях 10 % розчин NaOH для розкислення отриманого продукту. При $\text{pH} \sim 5,3$ дисперсія згущується внаслідок утворення гелю. Гідрогель з $\text{pH} \sim 7,0$ відмивали дистильованою водою від адсорбованих домішок іонів Na^+ , Cl^- . Після цього його сушили протягом 4 годин при 140°C .

2.2. Точка нульового заряду TiO_2 та S- TiO_2

Матеріали, реактиви та обладнання

Усі хімічні реактиви використовувалися в тому вигляді, в якому вони були отримані від СФЕРА СІМ (Україна). 0,1 М розчин NaCl готували з використанням деіонізованої води. pH розчинів коригувався до бажаних величин допомогою натрій гідроксиду або сульфатної кислоти відповідно до конкретного експериментального протоколу: 0,01 М HCl , 0,1 М HCl , 0,1 М NaOH . Для потенціометричних досліджень використовували pH -метр ADWA AD1020.

Аналіз отриманих результатів

$pH_{\text{тнз}}$ нульового заряду ($pH_{\text{тнз}}$) характеризує поверхневий зарядсорбента. Точка нульового заряду (ТНЗ) адсорбенту – це значення pH , при якому поверхневий заряд адсорбенту дорівнює нулю. При $pH < pH_{\text{тнз}}$ поверхневий заряд адсорбенту негативний і він має здатність притягувати і сорбувати катіони. Якщо $pH > pH_{\text{тнз}}$, поверхня адсорбенту набуває позитивного заряду і буде приєднувати аніони.

У нашому випадку для визначення $pH_{\text{тнз}}$ зразків (TiO_2 , $2S-TiO_2$, $4S-TiO_2$ і $8S-TiO_2$) було використано метод дрейфу [38] і побудовано залежність pH (кінцевого) від pH (початкового), як показано на рис. 2.1.

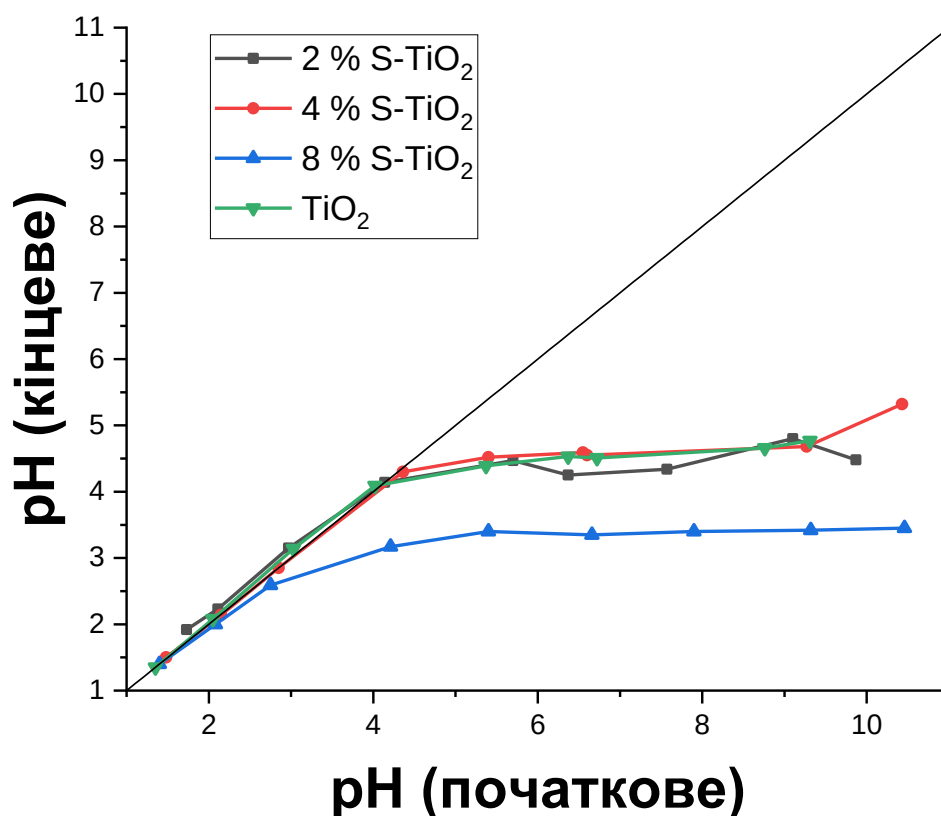


Рисунок 2.1. Значення точки нульового поверхневого заряду ($pH_{\text{тнз}}$) для TiO_2 , $2S-TiO_2$, $4S-TiO_2$ та $8S-TiO_2$.

Відповідно до зображення кривої, значення точки нульового заряду становлять 2.02 для TiO_2 , 2.11 для $2S-TiO_2$, 2.15 для $4S-TiO_2$ і 2.08 для $8S-TiO_2$. Під час адсорбції з розчину з нейтральним pH нульова точка заряду

чотирьох зразків зміщується в кислий бік, тобто $pH > pH_{тнз}$. Це вказує на можливий негативний заряд на поверхні діоксиду титану, легovanого S.

2.3. Ізотерми адсорбції TiO_2 та S- TiO_2

Ізотермічні моделі адсорбції Ленгмюра і Фрейндліха є найпоширенішими моделями адсорбції, які надають інформацію про природу адсорбенту, особливості поверхні і механізми адсорбції. Вони також дають певне уявлення про те, як молекули адсорбуються в рівновазі між твердою і рідкою фазами. Тому ізотерма Ленгмюра, а також ізотерма Фрейндліха були використані для результатів адсорбції Конго червоного. Рівняння 25 і 26 відображають лінійні форми ізотерм Ленгмюра і Фрейндліха [34, 46].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{ab} + \frac{C_e}{a} \quad (25)$$

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (26)$$

де q_e – кількість адсорбованого барвника на одиницю маси адсорбенту (мг/г), C_e – концентрація барвника в стані рівноваги, "a" – ємність моношару (мг/г), "b" – константа ізотерми Ленгмюра, K_f – константа ізотерми Фрейндліха і $1/n$ – поверхнева гетерогенність.

Лінійний графік залежності C_e/q_e від C_e дає пряму лінію, як показано на рис. 2.2а, з якої можна оцінити константи 'a' і 'b'. На рис. 2.2а показано застосовність ізотерми Ленгмюра для моношарового покриття Конго червоного на фотокаталізаторах TiO_2 . Всі параметри ізотерми адсорбції КЧ на TiO_2 наведені в таблиці 3. Природу адсорбції можна передбачити за значеннями R_L (безрозмірного) коефіцієнта розділення згідно з моделлю Ленгмюра. Загалом, адсорбція є сприятливою (якщо $0 < R_L < 1$), несприятливою (якщо $R_L > 1$), лінійною (якщо $R_L = 1$) і незворотною (якщо $R_L = 0$). У даному дослідженні значення R_L є нижчими ($0 < R_L < 1$), що свідчить про сприятливу адсорбцію Конго червоного на фотокаталізаторах TiO_2 .

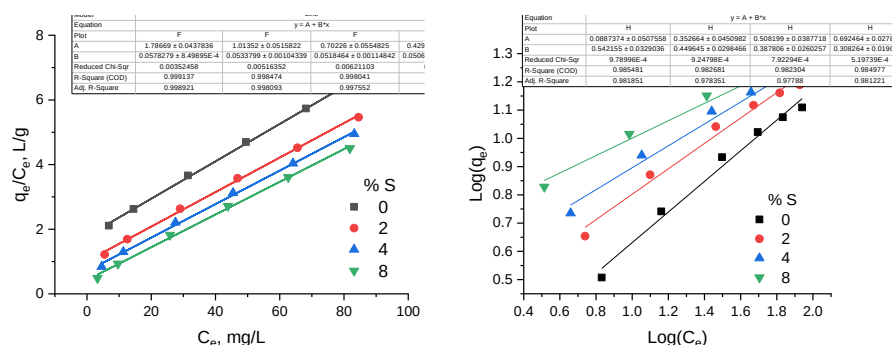


Рисунок 2.2. Графіки адсорбції Конго червоного фотокаталізаторами TiO₂.

а) графік Ленгмюра; б) графік Фрейндліха

Таблиця 2.1.

Константи ізоTERM Ленгмюра та Фрейндліха для адсорбції Конго червоного на фотокаталізаторах TiO₂

Фото-катализатор	Константи ізоTERM Ленгмюра				Константи ізоTERM Фрейндліха			
	a, мг/г	b, г/л	R _L	R ²	K _f , л/г	n	1/n	R ²
TiO ₂	17.29±0.25	32.4±0.8	0.042	0.9989	1.2±0.7	1.84±0.11	0.54±0.03	0.9818
2S-TiO ₂	18.73±0.37	52.7±2.6	0.049	0.9981	2.3±0.3	2.22±0.15	0.45±0.03	0.9783
4S-TiO ₂	19.29±0.42	73.8±5.8	0.052	0.9976	3.2±0.2	2.57±0.17	0.39±0.03	0.9779
8S-TiO ₂	19.75±0.49	117±16	0.055	0.9976	4.9±0.2	3.24±0.20	0.31±0.02	0.9812

На рис. 2.2 б показано лінійний графік залежності $\log q_e$ від $\log C_e$, тобто ізоТЕРМУ Фрейндліха для адсорбції Конго червоного на поверхні TiO₂. Відповідно до моделі ізоТЕРМУ Фрейндліха, значення 'n' (безрозмірне) вказує на сприятливість процесу адсорбції, якщо значення 'n' більше одиниці ($n > 1$). У таблиці 3 показано, що всі значення 'n' більші за одиницю ($n > 1$), тобто адсорбція є дуже сприятливою. Також, коли значення нахилу $1/n < 1$, це свідчить про хемосорбцію; $1/n > 1$ – про кооперативну адсорбцію, тоді як $1/n$, що дорівнює нулю, вказує на гетерогенність. У даному дослідженні значення $1/n$ менше одиниці; це чітко показує, що адсорбція Конго червоного на поверхні TiO₂ є хемосорбцією. Однак ізоТЕРМА Ленгмюра має більш високі значення коефіцієнта лінійної регресії (R^2) порівняно з ізоТЕРМОЮ Фрейндліха (табл. 2.1). Отже, модель ізоТЕРМУ Ленгмюра є найбільш придатною ізоТЕРМОЮ для адсорбції Конго червоного на фотокаталізаторах TiO₂.

2.4. Фотокаталітична деградація Конго червоного на синтезованих каталізаторах TiO_2



Рисунок 2.4. Схематичне зображення процесу фотокаталізу на поверхні діоксиду титану

Фотокаталітичну деградацію Конго червоного визначали за максимумом поглинання ($\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ нм}$) за допомогою УФ-спектрофотометра Ulab 102UV. Відсоток деградації барвника за відповідної концентрації розраховували за формулою, яка представлена у рівнянні (27):

$$\%D = \frac{A_0 - A}{A_0} \cdot 100\% \quad (27)$$

Попередньо було виміряно поглинання стандартних концентрацій барвника Конго червоного, а графік залежності поглинання від стандартних концентрацій (рис. 2.5) показав лінійний тренд відповідно до закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l,$$

де A – поглинання; ε – молярний коефіцієнт поглинання, л/моль см; C – концентрація поглинаючої речовини, моль/л і l – довжина шляху, см.

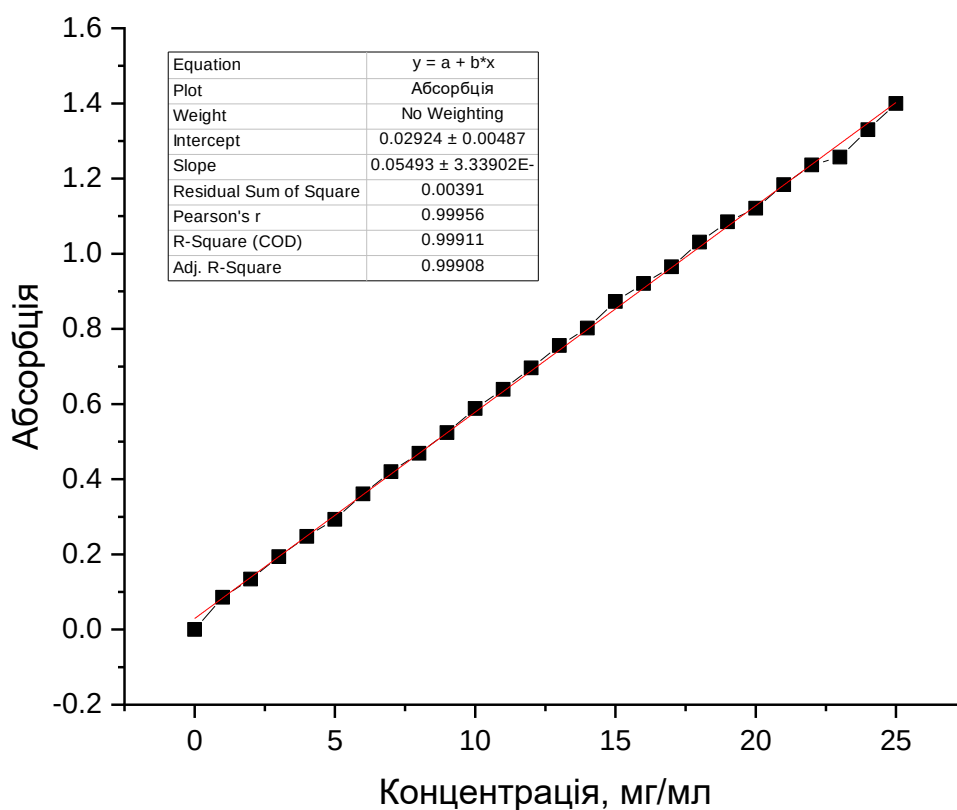


Рисунок 2.5. Калібрувальний графік: залежність поглинання світла на довжині хвилі 500 нм від концентрації барвника Конго червоного

На рис. 2.5. зображено лінію тренду калібрувального графіка. R^2 – число, яке відображає близькість значення лінії тренду до фактичних даних. Чим ближче до 1 величина цього показника, тим достовірніша лінія тренду. У даному калібрувальному графіку $R^2 = 0,999$.

2.5. Кінетика фотокаталітичної деструкції

Кінетика фотокаталітичного видалення барвника Конго червоного за допомогою TiO_2 та TiO_2 допованого S може надати інформацію про механізм реакції.

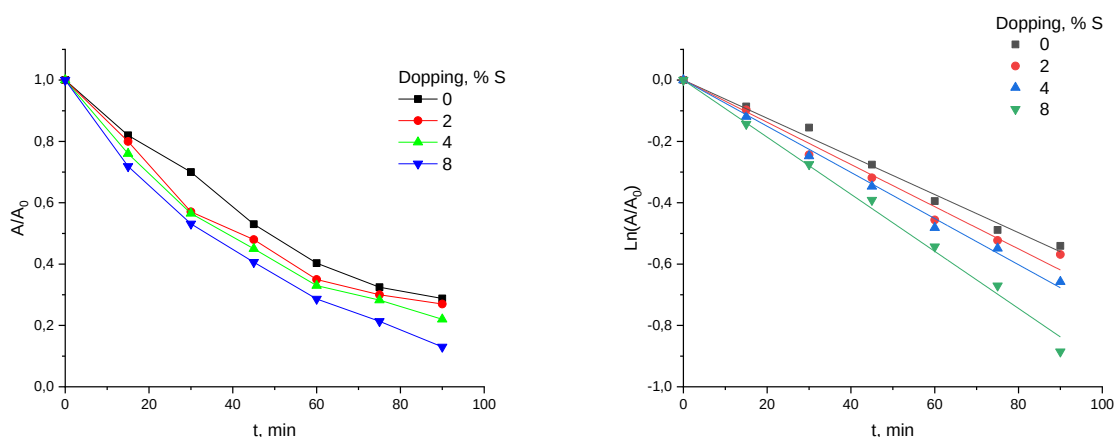


Рис 2.6. Кінетика фоторозкладу Конго червоного в присутності TiO_2 допованого різною кількістю Сульфуру (0, 2, 4, 8%). а) залежність фракції нерозкладеного КЧ від часу опромінення порахована за відсотком спадання поглинання на максимумі барвника; б) логарифм фракції відношення кількості нерозкладеного КЧ до стартової концентрації як функція часу опромінення та лінії регресії.

При опроміненні розчину КЧ що містить сорбент ультрафіолетовим світлом спостерігалось спадання концентрації барвника з часом напівреакції близько 1 години (рис. 2.6 а). За процесом можна було спостерігати по зменшенню поглинання світла з довжиною хвилі 500nm яка відповідає максимуму поглинання КЧ. Оскільки це поглинання прямо пропорційне концентрації барвника згідно закону Бугера-Ламберта-Бера, то відносне спадання поглинання рівне відносному падінню концентрації $A/A_0 = C/C_0$. Для кількісного опису процесу було використано модель кінетики псевдо-першого порядку яка передбачає що швидкість реакції прямо пропорційна концентрації барвника. Кінетична модель псевдо-першого порядку для фотокаталітичного видалення Конго червоного представлена у вигляді рівняння (28).

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = \ln \frac{A_t}{A_0} - kt \quad (28)$$

Константа швидкості фотокаталітичного видалення Конго червоного TiO_2 була розрахована з нахилу прямої лінії, отриманої з лінійної

залежності $\ln A/A_0$ від часу (t) (рис. 2.6 б). Константа швидкості k для фотокаталітичного видалення Конго червоного К1 зростає від $6,22 \times 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ до $9,31 \times 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ з зростанням вмісту Сульфуру у зразку. Коефіцієнт лінійної регресії (R^2), є близьким до одиниці у всіх випадках (Табл X).

Таблиця X

Константи швидкості реакції фоторозкладу Конго червоного

Фотокаталізатор	k, хв^{-1}	R^2
TiO ₂	$0,00622 \pm 0,00014$	0,99069
2S-TiO ₂	$0,00688 \pm 0,00022$	0,97862
4S-TiO ₂	$0,00752 \pm 0,00013$	0,99371
8S-TiO ₂	$0,00931 \pm 0,00018$	0,99285

ВИСНОВКИ

1. Фотокаталітичне розкладання Конго червоного з використанням УФ-джерел випромінювання є задовільним у всіх проаналізованих системах.
2. Виявлено, що зразки $4S\text{-TiO}_2$ і $8S\text{-TiO}_2$, були ефективними фотокаталізаторами в гетерогенному фотокаталітичному процесі руйнування барвника Конго червоного і показували активність в 1,2 та 1,5 раза вищу ніж немодифікований TiO_2 , відповідно.
3. Ізотерма Ленгмюра найкраще описує адсорбційну активність одержаних фотокаталізаторів.
4. Фотокаталізатори $S\text{-TiO}_2$ мають кращі сорбційні та фотокаталітичні властивості, ніж фотокаталізатор, що складається виключно з титан (IV) оксиду. Зокрема константа Ленгмюра для них рівномірно зростає від 32,4 г/л для немодифікованого TiO_2 до 117г/л, для TiO_2 що містить 8% Сульфуру і 73 г/л для TiO_2 що містить 4% Сульфуру.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Dresselhaus MS, Thomas IL. Alternative energy technologies. *Nature*. **2001**, 414, 332–337.
2. Haick H, Paz Y. Long-range effects of noble metals on the photocatalytic properties of titanium dioxide. *J Phys Chem B*. **2003**, 107, 2319–2326.
3. Naik B, Parida KM, Gopinath CS. Facile synthesis of N- and S-incorporated nanocrystalline TiO₂ and direct solar-light-driven photocatalytic activity. *J Phys Chem C*. **2010**, 114(45), 19473–82.
4. Wang, C.Y., Bahnemann, D.W., Dohrmann, J.K. A novel preparation of iron-doped TiO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. *Chem. Commun.* **2000**, 1539–1540.
5. De Matteis, V.; Cascione, M.; Rinaldi, R. *Titanium Dioxide (TiO₂) and Its Applications*; Parrino, F., Palmisano, L., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, **2020**, 373–393.
6. Racovita AD. Titanium Dioxide: Structure, Impact, and Toxicity. *Int J Environ Res Public Health*. **2022**, 19(9), 5681.
7. Thambiliyagodage, C. Activity enhanced TiO₂ nanomaterials for photodegradation of dyes — A review. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* **2021**, 16, 100592.
8. Cravanzola, S.; Cesano, F.; Gaziano, F.; Scarano, D. Sulfur-Doped TiO₂: Structure and Surface Properties. *Catalysts* **2017**, 7, 214.
9. Mittal, A.; Mittal, A.; Mari, B.; Sharma, S.; Kumari, V.; Maken, S.; Kumari, K.; Kumar, N. Non-metal modified TiO₂: A step towards visible light photocatalysis. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2019**, 30, 3186–3207.
10. Peiris, S.; de Silva, H.B.; Ranasinghe, K.N.; Bandara, S.V.; Perera, I.R. Recent development and future prospect of TiO₂ photocatalysis. *J. Chin. Chem. Soc.* **2021**, 68, 738–769.
11. El-Desouky, M.G.; El-Bindary, M.A.; El-Bindary, A.A.

- Effective adsorptive removal of anionic dyes from aqueous solution. *Vietnam J. Chem.* **2021**, 59, 341–361.
12. Reza, K.M.; Kurny, A.; Gulshan, F. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO_2 : A review. *Appl. Water Sci.* **2017**, 7, 1569–1578.
 13. Akhter, P.; Arshad, A.; Saleem, A.; Hussain, M. Recent Development in Non-Metal-Doped Titanium Dioxide Photocatalysts for Different Dyes Degradation and the Study of Their Strategic Factors: A Review. *Catalysts* **2022**, 12(11), 1331.
 14. Piątkowska, A.; Janus, M.; Szymański, K.; Mozia, S. C-, N- and S-Doped TiO_2 Photocatalysts: A Review. *Catalysts* **2021**, 11, 144.
 15. Islam, S.Z.; Nagpure, S.; Kim, D.Y.; Rankin, S.E. Synthesis and Catalytic Applications of Non-Metal Doped Mesoporous Titania. *Inorganics* **2017**, 5, 15.
 16. Samsudin, E.M.; Hamid, S.B.A. Effect of band gap engineering in anionic-doped TiO_2 photocatalyst. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, 391, 326–336.
 17. Hamadani, M.; Reisi-Vanani, A.; Majedi, A. Preparation and characterization of S-doped TiO_2 nanoparticles, effect of calcination temperature and evaluation of photocatalytic activity. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, 116, 376–382.
 18. Syafiuddin, A.; Hadibarata, T.; Zon, N.F. Characterization of Titanium Dioxide Doped with Nitrogen and Sulfur and Its Photocatalytic Appraisal for Degradation of Phenol and Methylene Blue. *J. Chin. Chem. Soc.* **2017**, 64, 1333–1339.
 19. Zhang, W.; Luo, N.; Huang, S.; Wu, N.-L.; Wei, M. Sulfur-Doped Anatase TiO_2 as an Anode for High-Performance Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, 2, 3791–3797.
 20. Nasirian, M.; Lin, Y.P.; Bustillo-Lecompte, C.F.; Mehrvar, M. Enhancement of Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Using Non-metal Doping Methods under Visible Light: A Review. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2017**,

15, 2009–2032.

21. Devi, L.G.; Kavitha, R. A Review on Non Metal Ion Doped Titania for the Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants under UV/Solar Light: Role of Photogenerated Charge Carrier Dynamics in Enhancing the Activity. *Appl. Catal. B-Environ.* **2013**, *140–141*, 559–587.
22. Basavarajappa, P.S.; Patil, S.B.; Ganganagappa, N.; Reddy, K.R.; Raghu, A.V.; Reddy, C.V. Recent Progress in Metal-doped TiO₂, Non-metal Doped/Codoped TiO₂ and TiO₂ Nanostructured Hybrids for Enhanced Photocatalysis. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2020**, *45*, 7764–7778.
23. Rammohan, G.; Nadagouda, M. Green Photocatalysis for Degradation of Organic Contaminants: A Review. *COC* **2013**, *17*, 2338–2348.
24. McManamon, C.; O’Connell, J.; Delaney, P.; Rasappa, S.; Holmes, J.D.; Morris, M.A. A Facile Route to Synthesis of S-doped TiO₂ Nanoparticles for Photocatalytic Activity. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2015**, *406*, 51–57.
25. Yi, C.; Liao, Q.; Deng, W.; Huang, Y.; Mao, J.; Zhang, B.; Wu, G. The Preparation of Amorphous TiO₂ Doped with Cationic S and Its Application to the Degradation of DCFs under Visible Light Irradiation. *Sci. Total Environ.* **2019**, *684*, 527–536.
26. Abu Bakar, S.; Ribeiro, C. An Insight Toward the Photocatalytic Activity of S Doped 1-D TiO₂ Nanorods Prepared via Novel Route: As Promising Platform for Environmental Leap. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2016**, *412*, 78–92.
27. Bakar, S.A.; Ribeiro, C. A Comparative Run for Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity of Anionic and Cationic S-doped TiO₂ Photocatalysts: A Case Study of Possible Sulfur Doping through Chemical Protocol. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2016**, *421*, 1–15.
28. Chen, X.; Sun, H.; Zelekew, O.A.; Zhang, J.; Guo, Y.; Zeng, A.; Kuo, D.-H.; Lin, J. Biological Renewable Hemicellulose Template for Synthesis of Visible Light Responsive Sulfur-doped TiO₂ for Photocatalytic Oxidation of Toxic Organic and As(III) Pollutants. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *525*, 146531.
29. Meng, Q.; Liu, B.; Liu, H.; Cai, Y.; Dong, L. Effects of S and Ta Codoping

- on Photocatalytic Activity of Rutile TiO₂. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2018**, *86*, 631–639.
30. Anitha, B.; Ravidhas, C.; Venkatesh, R.; Raj, A.M.E.; Ravichandran, K.; Subramanian, B.; Sanjeeviraja, C. Self Assembled Sulfur Induced Interconnected Nanostructure TiO₂ Electrode for Visible Light Photoresponse and Photocatalytic Application. *Phys. E* **2017**, *91*, 148–160.
 31. Chen, X.; Kuo, D.-H.; Lu, D. Visible Light Response and Superior Dispersed S-doped TiO₂ Nanoparticles Synthesized via Ionic Liquid. *Adv. Powder Technol.* **2017**, *28*, 1213–1220.
 32. Nam, S.-H.; Kim, T.K.; Boo, J.-H. Physical Property and Photo-Catalytic Activity of Sulfur Doped TiO₂ Catalysts Responding to Visible Light. *Catal. Today* **2012**, *185*, 259–262.
 33. Ramacharyulu, P.V.R.K.; Praveen Kumar, J.; Prasad, G.K.; Sreedhar, B. Sulphur Doped Nano TiO₂: Synthesis, Characterization and Photocatalytic Degradation of a Toxic Chemical in Presence of Sunlight. *Mater. Chem. Phys.* **2014**, *148*, 692–698.
 34. Yu, J.C.; Ho, W.; Yu, J.; Yip, H.; Wong, P.K.; Zhao, J. Efficient Visible-Light-Induced Photocatalytic Disinfection on Sulfur Doped Nanocrystalline Titania. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 1175–1179.
 35. Zhongchen, Y.; Song, W.; Lu, H.; Zhuan, L.; Yuanlin, N. Photocatalytic Property of Nanostructured S Doped TiO₂ Films Prepared by the Micro Plasma Method. *Rare Met. Mater. Eng.* **2015**, *44*, 1629–1632.
 36. Randeniya, L.K.; Murphy, A.B.; Plumb, I.C. A Study of S-Doped TiO₂ for Photoelectrochemical Hydrogen Generation from Water. *J. Mater. Sci.* **2007**, *43*, 1389–1399.
 37. Bu, X.; Wang, Y.; Li, J.; Zhang, C. Improving the Visible Light Photocatalytic Activity of TiO₂ by Combining Sulfur Doping and Rectorite Carrier. *J. Alloys Compd.* **2015**, *628*, 20–26.
 38. Zhu, M.; Zhai, C.; Qiu, L.; Lu, C.; Paton, A.S.; Du, Y.; Goh, M.C. New Method to Synthesize S-doped TiO₂ with Stable and Highly Efficient

Photocatalytic Performance under Indoor Sunlight Irradiation. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2015**, 3, 3123–3129.

39. Sharotri, N.; Sud, D. A Greener Approach to Synthesize Visible Light Responsive Nanoporous S-doped TiO₂ with Enhanced Photocatalytic Activity. *New J. Chem.* **2015**, 39, 2217–2223.
40. Kovačič, M.; Perović, K.; Papac, J.; Tomić, A.; Matoh, L.; Žener, B.; Brodar, T.; Capan, I.; Surca, A.K.; Kušić, H.; et al. One-Pot Synthesis of Sulfur-doped TiO₂/Reduced Graphene Oxide Composite (S-TiO₂/RGO) with Improved Photocatalytic Activity for the Removal of Diclofenac from Water. *Materials* **2020**, 13, 1621.