

«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 Cu »

Виконав: студент IV курсу, Х-41з групи

Спеціальності 102 – Хімія

Хоминець Олександр Ярославович

Керівник: к.т.н., доцент Микитин І.М.

Рецензент: д.х.н., професор Миронюк І.Ф.

Івано-Франківськ – 2023 р.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	3
ВСТУП.....	4
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	7
1.1 Характеристика діоксиду титану.....	8
1.2 Синтез нанорозмірного діоксиду титану.....	10
1.3 Використання діоксиду титану.....	13
1.4 Фотокаталітичні властивості діоксиду титану.....	13
2 ОСНОВНА ЧАСТИНА.....	18
2.1 Дослідження фотокаталізаторів за допомогою електронної мікроскопії.....	18
2.2 Аналіз методами флуоресценції	22
2.3 Рентгенівська дифракція.....	25
2.4 Результати інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є (FT-IR).....	27
2.5 Ізотерми адсорбції–десорбції чистого та Cu/TiO ₂	28
2.6 Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (XPS). Спектроскопічний аналіз.....	30
2.7 Фотокаталітична активність діоксиду титану (TiO ₂) та Cu/TiO ₂ на прикладі руйнування сполук 2,4-дихлорфеноксиоцтової кислоти (2,4-D) і 2,4-дихлорфенолу (2,4-DCP).....	33
2.8 Кінетика фотокаталітичного розпаду.....	34
ВИСНОВКИ.....	37
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	38

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

2,4-D – 2,4-дихлорфеноксіоцтова кислота;

2,4-DCP – 2,4-дихлорфенол;

EPA – Агенство з охорони навколишнього середовища;

ВООЗ – Всесвітня організація охорони здоров'я;

УФ – ультрафіолет;

TiO₂ – діоксин титану;

Cu – мідь;

TTIP – Прекурсор тетраізопропоксид титану;

SEM – Скануюча електронна мікроскопія;

TEM – Трансмісійна електронна мікроскопія;

SAED – Електронна дифракція обраної області;

UV-VIS – Ультрафіолетова видимість;

EEM – Матриця випромінювання збудженням;

XRD – Рентгенівська дифракція променів;

FT-IR – Інфрачервона спектроскопія з перетворення Фур'є;

XPS – Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія.

ВСТУП

Актуальність теми.

Хлорфеноли — це група забруднюючих речовин, які зазвичай зустрічаються у стічних водах і становлять загрозу для здоров'я через їх токсичність, хімічну стабільність і низьку здатність до біологічного розкладання [1]. 2,4-дихлорфеноксіоцтова кислота (2,4-D) і 2,4-дихлорфенол (2,4-DCP) були визнані пріоритетними забруднювачами Агентством з охорони навколишнього середовища (EPA) і Всесвітньою організацією охорони здоров'я (ВООЗ) щодо шкоди завданої здоров'ю людини та навколишньому середовищу [2,3]. Ці сполуки широко використовуються у розробці засобів особистої гігієни, текстильної, нафтохімічної та сільськогосподарської продукції [4,5]. Маунтассіф та інші спостерігали біоаккумуляцію 2,4-DCP (91,7 %) у воді, оскільки він не поглинався ґрунтом; це відповідає звітам про органічні сполуки з різних країн [6]. У Мексиці їх використовували переважно як матеріал для виробництва інсектицидів, пестицидів і гербіцидів [7,8]. Дослідження, проведене в 2006 році на озерах Чапала і Саюла Рейносо Сілвою та іншими показало, що концентрація 2,4-DCP в 10 разів вища (0,02 частки на мільйон) у печінці *Goodea atripinnis*, (вид риби, ендемічний для цього району) у Чапалі порівняно з Саюлою (0,002 частки на мільйон).

В останнє десятиліття гетерогенний фотокаталіз став ефективною альтернативою очищення стічних вод завдяки використанню таких фотокаталізаторів, як CdS, ZnO, ZnS, Fe₂O₃, WO₃ і TiO₂ [12–14]. TiO₂ є хорошим фотокаталізатором завдяки своїй хімічній стабільності, нетоксичності, низькій вартості, великій кількості та прийнятній ефективності для розкладання забруднюючих речовин у воді. Однак його ширина забороненої зони (~3,2 для анатазної фази) обмежує його реакцію на діапазон УФ-світла, сприяючи високій рекомбінації електронно-діркових пар і слабкій фотокаталітичній активності [15,16]. У цьому контексті покращення його структурних, морфологічних, оптичних і поверхневих властивостей має

важливе значення для підвищення ефективності фотокаталітичних процесів, яке можна здійснювати шляхом легування іншими неорганічними сполуками та синтезу різними хімічними шляхами [17–20].

В даний час вивчено кілька підходів для підвищення фотокаталітичної активності TiO_2 для очищення стічних вод, включаючи легування металами з використанням Al, Cr, Ag, Au, Pt, Mn, Cu, Fe, Co та Ni, пов'язаних із модифікацією TiO_2 за структурними та фізико-хімічними параметрами [5,17,21,22]. Попередні дослідження показали, що включення іонів міді в TiO_2 матрицю забезпечує збільшення фотокаталітичної активності для розкладання органічних забруднювачів (стеаринової кислоти), пов'язаної з модифікацією хвилі поглинання УФ-світла, зменшенням значень забороненої зони (E_g) [23].

Тому в даній роботі оцінюватимуться вплив іонів металу Cu^{2+} , (5 % масою) на фотокаталітичні властивості TiO_2 .

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, наказами, рішеннями. Тема дипломної роботи затверджена на засіданні кафедри хімії (протокол № 9 від 19 жовтня 2022 року) та на засіданні Вченої ради факультету природничих наук (протокол № 9 від 19 жовтня 2022 року).

Об'єкт дослідження – діоксид титану, допований Cu.

Предмет дослідження – фотокаталітична активність нанокристалічного діоксиду титану допованого Cu.

Мета роботи – полягає в синтезі зразків діоксиду титану допованого Cu різними методами, і дослідженні їх фотокаталітичних властивостей.

Для досягнення поставленої мети потрібно було вирішити наступні завдання: синтезувати сполуки титану (IV) оксиду з додаванням модифікатора - купруму і охарактеризувати їх фотокаталітичну активність в порівнянні з чистим оксидом титану.

Методи дослідження – золь-гель, скануюча електрона мікроскопія, трансмісійна електрона мікроскопія, інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія.

Практичне значення одержаних результатів полягає у потенційному використанні TiO_2 , допованого іонами Cu, який має покращену структуру, морфологію, оптичні та поверхневі властивості, з посиленою фотокаталітичною активністю. Cu/TiO_2 продемонстрував найвищу фотокаталітичну активність для деградації 2,4-D (85,6%) і 2,4-DCP (90,3%), а також найвищу активність для 2,4-D (68,3%) і 2,4 - Дихлорфенол (86,5%).

Структура і обсяг роботи. Структура роботи обумовлена метою, завданнями. Робота складається зі вступу, двох розділів, висновків та списку використаних джерел (50 найменувань). Повний обсяг дипломної роботи складає 44 с. 4 табл., 21 рис.

1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

Глобальне забруднення потребує передових методів видалення забруднень із води та стічних вод, таких як фотокаталіз із застосуванням TiO_2 . Застосування діоксиду титану почалося після початкового застосування TiO_2 для розщеплення води компаніями Fujishima і Honda в 1972 році. TiO_2 зараз використовується для самоочищення поверхонь, систем очищення повітря та води, інактивації мікробів і селективного органічного перетворення. Синтез наноматеріалів з діоксиду титану з високою фотокаталітичною активністю насправді є серйозною проблемою.

Синтетичні методи одержання TiO_2 включають золь-гель, сонохімічні, мікрохвильові, окислення, осадження, гідро/сольвотермальні та біологічні методи. Застосування охоплюють виробництво енергії, відновлення нафти та видалення мікропластику, фармацевтичних препаратів, металів, барвників, пестицидів і вірусів.

1.1 Характеристика діоксиду титану

Загалом TiO_2 існує в чотирьох різних фазах: анатаз (тетагональна), рутил (тетагональна), парча (ромбічна) і TiO_2 (моноклінна). TiO_2 у формі анатазу проявляє високу фотокаталітичну активність порівняно з рутилом і брукітом. Усі структури є октаедрами TiO_6 , але будова відрізняється. На рисунку 1.1 показано структуру шару, а на рисунку 1.2 — кристалічну структуру.

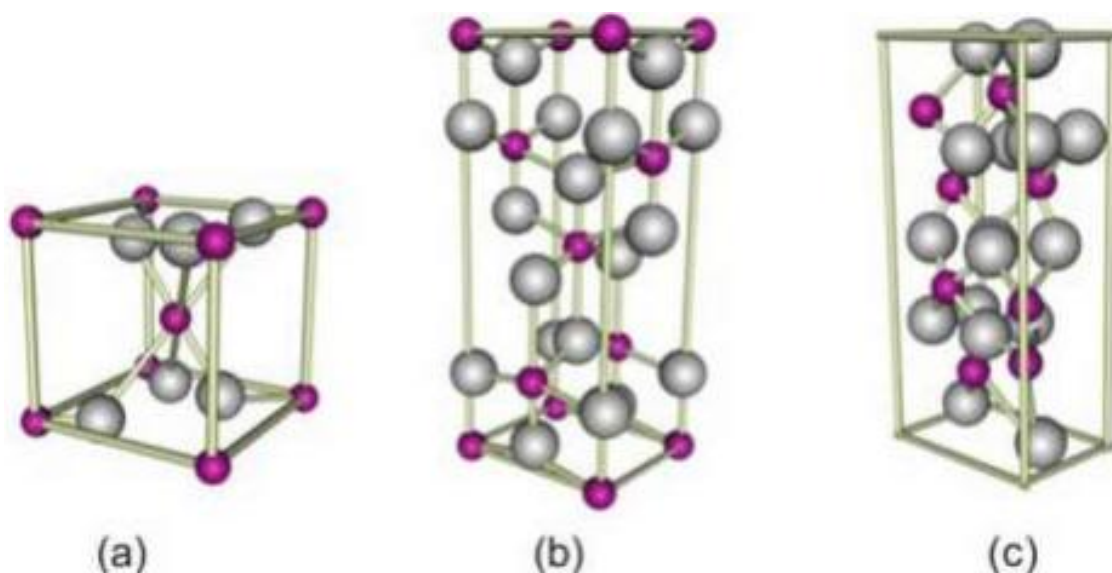


Рисунок 1.1 – Зображення кристалічних одиниць (А) рутилу, (В) анатазу та (С) брукіту. Сірі та червоні кулі представляють відповідно кисень і титан [26]

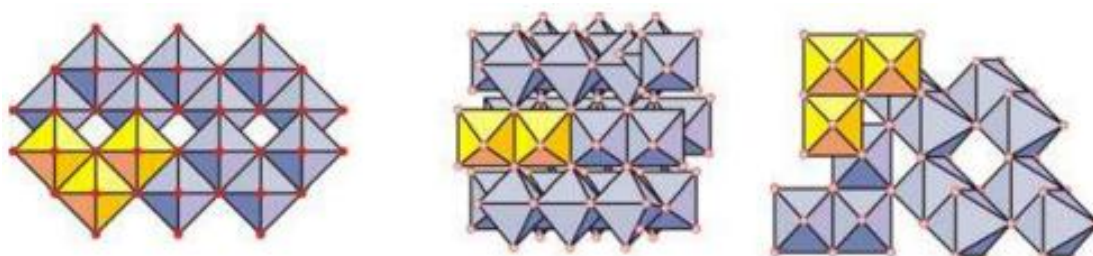


Рисунок 1.2 – Кристалічна структура (А) анатазу, (Б) рутилу та (В) брукіту [27]

Існує різниця в ширині забороненої зони, анатаз має ширину забороненої зони близько 3,2 еВ, а рутил має ширину забороненої зони близько 3,0 еВ. Оскільки поглинання обернено пропорційне проміжку, рутил може поглинати більше світла, ніж анатаз. Згідно з вимірюваннями фотопровідності, час життя електронно-діркової пари в анатазі довший, ніж у рутилі, тому в поверхневих реакціях бере участь більше носіїв заряду в анатазі. Крім того, проводяться токсикологічні дослідження наночастинок діоксиду титану. Результати показують, що анатаз більш токсичний за рутил, хоч в цілому TiO_2 нетоксичний.

1.2 Синтез нанорозмірного діоксиду титану

Для отримання нано-TiO₂ використовували різноманітні синтетичні методи, включаючи золь-гель метод, метод хімічного осадження з газової фази, темплатний метод, електрохімічне анодне окислення металевого титану, гідротермальний метод тощо.

Нано-TiO₂ одержують золь-гель методом. Принцип цього методу полягає в утворенні гідроксиду металу за допомогою золь-гель процесу та перетворення гідроксиду металу в нанокристалічні оксиди металів. Цей процес включає наступні шість кроків:

- гідроліз;
- полімеризація;
- гелеутворення;
- сушіння;
- дегідратація;
- ущільнення.

Приклад. Прекурсор тетраізопропоксид титану (TTIP) 5 мл змішували з 25 мл етанолу і суміш перемішували протягом години за допомогою магнітної мішалки. До цієї суміші додають 4,1 мл оцтової кислоти і перемішування продовжують протягом години. До цієї суміші додавали краплями HNO₃ і отримували прозорий розчин. Прозорий розчин потім нагрівали при 50-60 °C протягом 48 годин, що призводило до утворення блідо-жовтих кристалів. Потім кристали дрібно подрібнювали в ступці, а зернистий порошок переносили в тигель і витримували в муфельній печі при 500 °C протягом 4 годин. Отримано білий нанопорошок TiO₂ [28].

Протягом останніх десятиліть основним методом одержання TiO₂ наноструктур був золь-гель метод, в якому колоїдна суспензія, або золь, утворюється в результаті гідролізу і реакції полімеризації прекурсорів, якими, зазвичай є солі металів або металорганічні сполуки, зокрема,

алкокси. Повна полімеризація і втрата розчинника призводить до переходу від рідкого золю у тверду фазу гелю. Зольгель метод одержання діоксиду титану включає в себе процеси хімічного перетворення розчинів солей титану або алкоксидів титану в мономерний гідроксид титану $\text{Ti}(\text{OH})_4$ і його подальшу поліконденсацію з утворенням колоїдних частинок [19–21, 23–25]. З метою створення композитів на основі діоксиду титану проводять його модифікування шляхом додаткового введення в прекурсори сполук, що містять легуючі елементи, наприклад, солі металів. Так, на рисунку 1.3 приведена схема одержання нанокompозиту на основі TiO_2 золь-гель методом із бутоксида титану (тетрабутил титанату) та етоксиду магнію, яка включає гідроліз і полімеризацію гідроксиду титану, введення до прекурсорі розчинної солі металу-модифікатора, наприклад $\text{Mn}^+(\text{NO}_3)_n$, та подальше хімічне або фотохімічне відновлення металічних іонів з утворенням наночастинок металу в тонкій плівці TiO_2 .

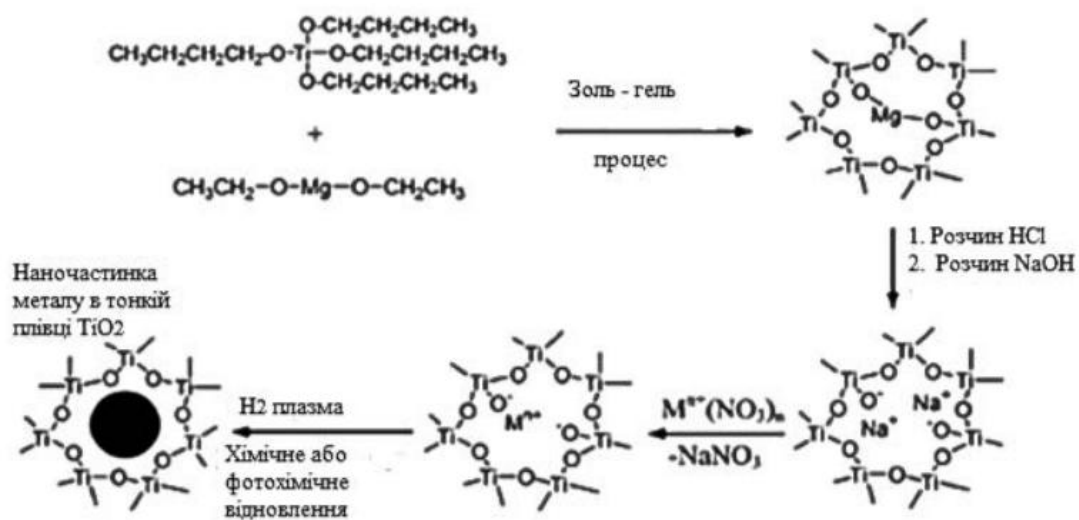


Рисунок 1.3 - Схема синтезу нанокompозитів діоксиду титану золь-гель методом

Застосування комплексу теоретичних та експериментальних методів досліджень показує, що у плівках TiO_2 при легуванні металами формуються хімічні зв'язки між молекулами, тобто відбувається полімеризація структури за рахунок перенесення заряду від атомів металів до TiO_2 . Такі плівки мають

покращені фізико-хімічні характеристики завдяки трансформації кристалічної структури, що супроводжується зміною оптичних та інших властивостей.

У таблиці 1.1 коротко наведено найпоширеніші методи отримання нанодисперсного TiO_2 [51].

Таблиця 1.1 Методи одержання нанодисперсного діоксиду титану

Назва методу	Критерії оцінки			
	Розмір пор, нм	Температура синтезу, °C	Час одержання	Особливості
Золь – гель	7–50, 100–300	100–150, 550	6 год. – 13 днів	
Золь	1–10	40–150, 450	1–21 днів	
Метод міцел	10–20	100–750, 600–900	2–4 год.	Використання дорогих ПАР
Гідротермальний	7–25	20–110, 240	2–20 год., 24–72 год., 3–7 днів	В автоклаві (при високих тисках)
Сольвотермальний	3–5, 18–25	250 і більше	3–20 год.	При високих тисках
Хімічне осадження з парової фази	10–30, 50–100	200–230, 500–700	3 год. і більше	У вакуумній камері
Фізичне осадження з парової фази	10–100	до 850	3 год. і більше	Камеру прокачують до 300 Торр, під потоком аргону
Електроосадження	100	500	4 год.	
Електричного вибуху провідників	60	300, 450		Використовується енергія вибуху
Сонохімічний	5 – 300	Локальне нагрівання за рахунок дії ультразвуку (до 470°)		Дія ультразвуку
Мікрохвильовий	8–12, 200–1000	195	1–32 год.	Використовується енергія височастотних електромагнітних коливань (900 – 2450 МГц)
Анодування	15–100	20, 300–500	10 хв.–3 год. (анодування), 30 хв. – 6 год. (відпалювання)	

Золь-гель метод характеризується відсутністю складного обладнання, але тривалістю процесу. Недоліком золь методу, що є складовою золь-гель методу (де конденсація відбувається без стадії гідролізу), є те, що процеси можуть тривати декілька днів. Метод міцел вимагає менше часу, але більше коштів через використання дорогих ПАР. Застосування гідротермального та сольвотермального методів ускладнюється необхідністю використання автоклавів при високих тисках. Методи хімічного та фізичного осадження з

парової фази (CVD – Chemical Vapor Deposition, PVD – Physical Vapor Deposition) проводять також при високих тисках та температурах у вакуумних камерах. Метод електричного вибуху провідників дозволяє одержувати нанопорошки з високою густиною поверхневих каталітично активних центрів, проте вимагає використання складного обладнання. Сонохімічний метод, метод електроосадження та мікрохвильовий метод не дають зразки з частинками нанометрового розміру. Методом анодного окиснення металічного титану можна одержати нанотрубки діоксиду титану, орієнтовані перпендикулярно поверхні металічної підкладки, діаметр яких варіюється в межах кількох десятків нанометрів [51]. Перевагами цього методу є також його простота виконання, менші енергетичні затрати, мінімальний вплив на навколишнє середовище та можливість регулювати дисперсність одержаних нанотрубок TiO_2 , змінюючи час анодування, час та температуру відпалювання.

Для більш наглядного аналізу найпоширеніших методів одержання нанодисперсного TiO_2 та їхнього порівняння ми побудували діаграму (рис. 1.4), на якій кожен метод охарактеризовано за трьома параметрами (енергоємність, тривалість та розміри частинок).

З діаграми видно, що найбільш прийнятним для використання в лабораторних умовах методом одержання TiO_2 є анодне окиснення, оскільки інші методи мають більші значення однієї або двох порівняльних характеристик (методи фізичного осадження, міцел та золь), або вимагають використання складного обладнання (гідротермальний, сольвотермальний та хімічного осадження).

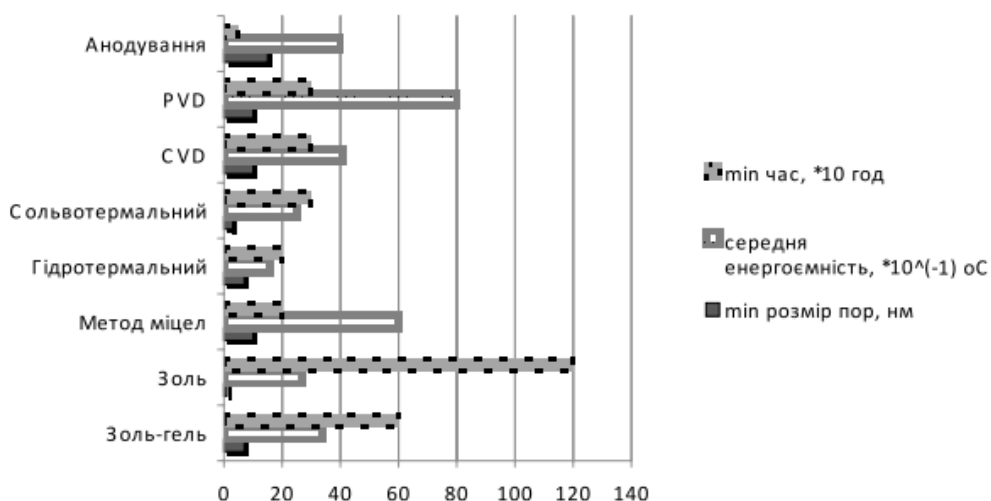


Рисунок 1.4 – Порівняльні характеристики найпоширеніших методів одержання нанодисперсного TiO_2

Метод анодного окиснення. Плівки, одержані методом анодного окиснення металічного титану, мають мікроструктуру, представлену на рис. 1.5.

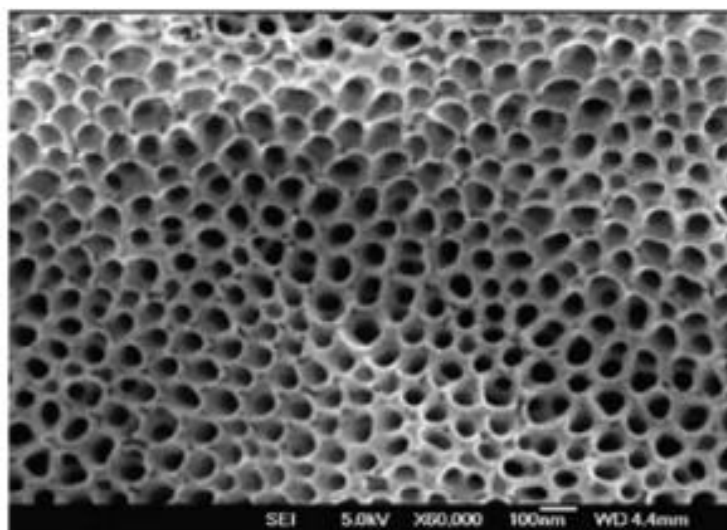


Рисунок 1.5 – СЕМ зображення плівок TiO_2 , одержаних методом анодного окиснення [51]

Залежно від параметрів окиснення цим методом можливо одержати нанотрубки діоксиду титану, орієнтовані перпендикулярно поверхні металічної підкладки, діаметр яких варіюється в межах декількох десятків

нанометрів [51]. Плівки на основі TiO_2 було синтезовано [51] методом анодного окиснення у двоелектродній комірці при формувальній напрузі 30 В та умовах електролізу, близьких до описаних у роботі [51]. Як електроліт використовували 0,25 % розчин фториду амонію в гліцерині, що містив 10 % води. Тривалість електролізу змінювалась від 1 до 6 годин. Як робочий електрод використовували титанову фольгу розміром 2 см $\times$ 1 см, як протиелектрод – платину. Відстань між робочим електродом та протиелектродом була близько 2 см. З метою покращення властивостей TiO_2 електроду, його поверхню модифікували неодимом. Для отримання плівок $\text{TiO}_2\text{--Nd}$ використовували електроліт, який містив 1 % NdCl_3 . Після завершення електрохімічної обробки електроди промивали дистильованою водою, висушували на повітрі і відпалювали при температурі 400– 500 °С протягом 30 хв. Середня товщина плівок становила 0,5–1 мкм.

1.3 Використання діоксиду титану

Існує багато застосувань наночастинок TiO_2 , у таких сферах як очищення повітря, очищення води, дезінфекція, у антибактеріальних засобах, зубній пасті, захисті від ультрафіолету, нанесенні фарби (рисунок 1.5).

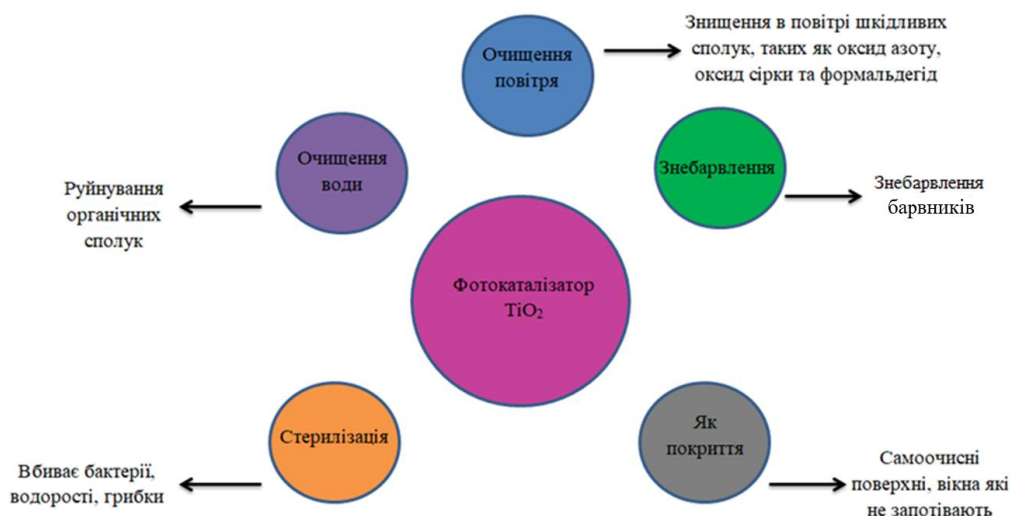


Рисунок 1.4 – Застосування TiO_2 [29]

1.4 Фотокаталітичні властивості діоксиду титану

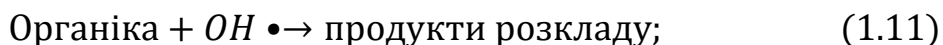
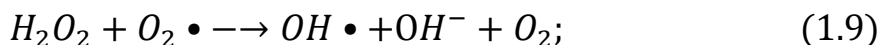
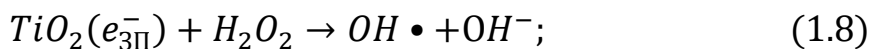
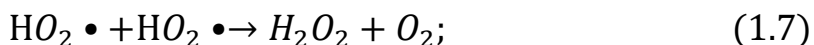
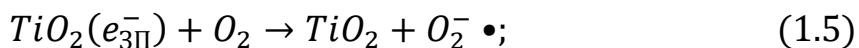
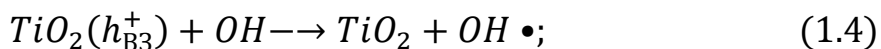
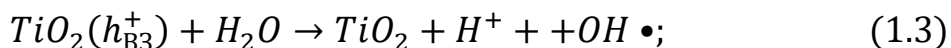
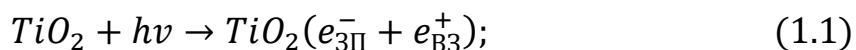
Серед альтернативних методів очищення води значний інтерес викликав фотокаталіз на основі TiO_2 завдяки стабільності, нетоксичності та високій активності матеріалу. У цьому матеріалі електронно-діркові пари, утворені в результаті потоку фотонів, відокремлюються одна від одної та мігрують до каталітично активних ділянок на поверхні фотокаталізатора. Фотогенеровані носії здатні ініціювати реакцію розщеплення води та розкладати органічні забруднювачі. Залежно від шляху реакції в розчині можуть утворюватися високоактивні радикали ($\text{OH}\cdot$, $\text{O}\cdot$) і H_2O_2 . Вони здатні розщеплювати та мінералізувати більшість органічних домішок у розчинах, а також вбивати бактерії.

Фотокаталітичні реакції завжди є результатом складних і одночасних процесів, що відбуваються на поверхні нанопокриття [30]:

Етапи фотокаталізу:

- 1) дифузія домішок з маточного розчину на поверхню фотокаталізатора;
- 2) внутрішня дифузія домішок до активних груп на поверхні каталізатора;
- 3) адсорбція домішок;
- 4) взаємодія з органічними чи неорганічними молекулами на цій поверхні через реакції окиснення та відновлення. Ці процеси показано на рисунку 1.6. На цьому малюнку фотон генерує пару e^-/h^+ ;
- 5) десорбція продуктів реакції;
- 6) перенесення продуктів реакції з поверхні каталізатора в основний розчин.

Механізм фотокаталітичного окиснення органічних речовин під впливом ультрафіолетового випромінювання представлений такими реакціями:



Коли напівпровідник поглинає глобальний фотон, енергія якого перевищує заборонену зону ($h\nu \geq E_g$), то електрон (e^-) може перескочити з валентної зони (ВЗ) в зону провідності (ЗП) з вільної точки - а "отвір" (h^+). Електрон і «дірка» можуть переміщатися на поверхню фотокаталізатора, де беруть участь у реакціях. Дірки реагують з H_2O або OH^- з використанням гідроксильних радикалів $OH^\bullet$ в реакціях (1.3) і (1.4), електрони реагують з киснем і використовують супероксидні радикали $O_2^\bullet$ в реакції (1.5). Гідроксильні радикали також можуть утворюватися в реакціях (1.6) - (1.10) і є основними окисниками в процесах фотокаталітичного окиснення. Загальна схема фотокаталітичного розкладання органічних речовин представлена в реакціях (1.14). Зображення процесу показано на рисунку 1.5.

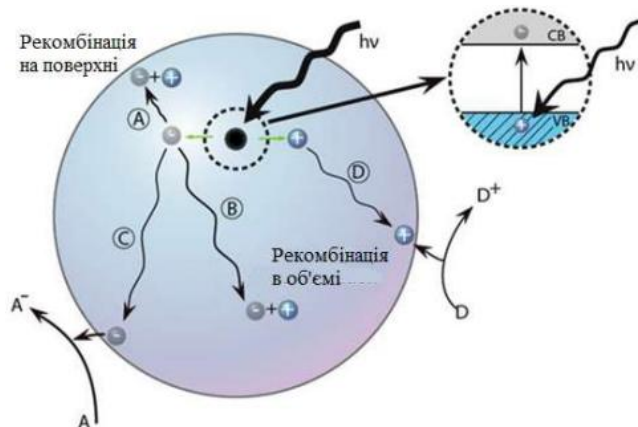


Рисунок 1.5 – Схематичне зображення явищ, що відбуваються в напівпровідниковому фотокаталізаторі. Фотогенеровані носії можуть рекомбінувати в поверхневій (А) або масовій (В) пастці; інакше вони можуть взаємодіяти через акцепторні (С) або донорні (D) взаємодії з речовинами, адсорбованими на поверхні [31]

Оскільки відновлення або окиснення фотоіндукованими зарядами включає перенесення електронів, ці окисно-відновні процеси зазвичай відбуваються із сполуками, адсорбованими на поверхні. Рекомбінація відбувається в конкуренції з процесами перенесення носіїв заряду. Затримка процесів рекомбінації може ефективно підвищити фотокаталітичну активність. Таким чином, наявність неглибоких центрів пасток на поверхні може збільшити середній час життя пар e^-/h^+ . Типовий інтервал часу фотокаталітичних реакцій показано на рисунку 1.6.

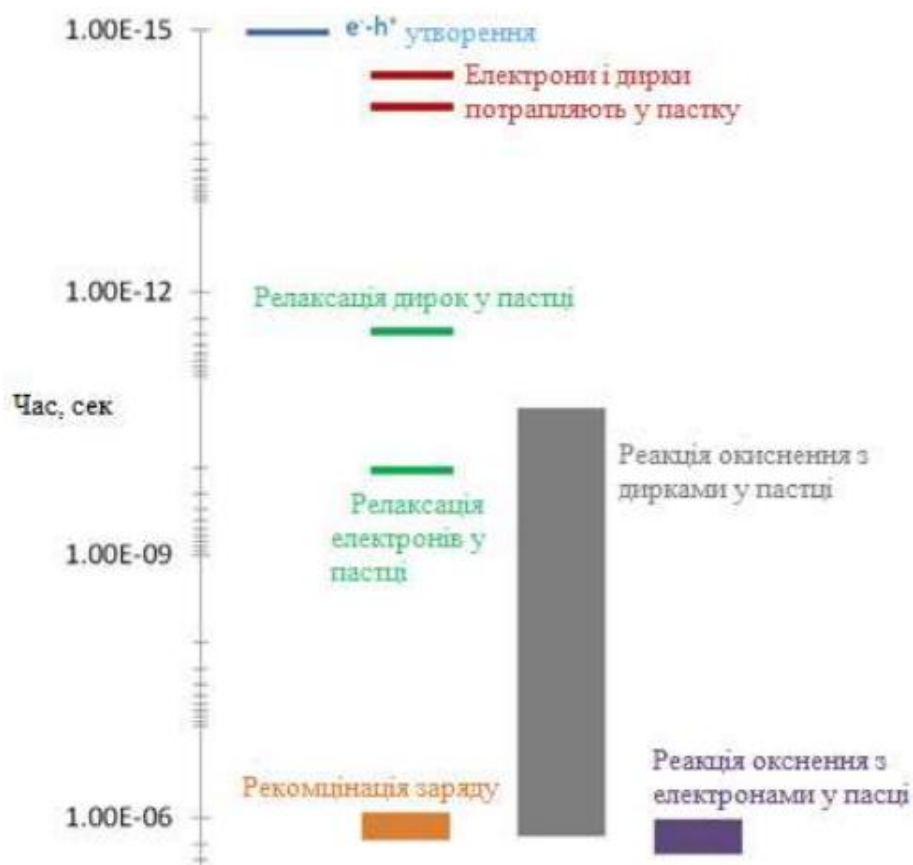


Рисунок 1.6 - Шкала часу фотокаталізу [32]

Більшість органічних домішок у воді можуть розкладатися і мінералізуватися на поверхні TiO_2 під впливом УФ-випромінювання. Очевидно, що на процеси мінералізації впливає кілька факторів: інтенсивність світла, pH, дисперговані в розчині іони та ін. Фотокаталітичні реакції TiO_2 відповідають кінетиці першого порядку за концентрацією адсорбованої органічної сполуки та порядку α з урахуванням інтенсивності світла [33]:

$$r = k\Gamma I^\alpha, \quad (1.15)$$

де r - швидкість реакції, k – константа першого порядку;

Γ – концентрація органічної сполуки на одиницю площі;

I - інтенсивність світла. При високій інтенсивності $\alpha = 1$.

Завдяки широкому діапазону дії TiO_2 (рутил і анатаз) він поглинає лише ультрафіолетовий діапазон електромагнітного спектру. Однак сонячне

світло містить невелику кількість ультрафіолетових фотонів (~5 %) [34]. Таким чином, протягом останніх 20 років було розроблено декілька стратегій для покращення ефективності діоксиду титану у видимому (сонячному) світлі. Серед найбільш вивчених методів - легування перехідними металами і С.

2. ОСНОВНА ЧАСТИНА

2.1 Дослідження фотокаталізаторів за допомогою електронної мікроскопії

Скануючий електронний мікроскоп (SEM) використовує сфокусований пучок електронів для створення збільшеного зображення зразка. Пучок електронів сканується за регулярним малюнком по поверхні зразка, а електрони, що виходять із зразка, використовуються для створення зображення. SEM – це інструмент для створення зображень. SEM може збільшувати об'єкти приблизно від 10 до 300 000 разів. Масштаби зазвичай надаються на SEM-зображеннях. Масштаб використовується для обчислення розмірності характеристик зображення. Скануючі мікроскопи в основному використовуються як дослідницькі інструменти у фізиці, матеріалознавстві, електроніці, біології та нанотехнологіях. Основною метою є отримання зображення досліджуваного зразка, яке може сильно відрізнятися в залежності від типу використовуваного детектора. Ці відмінності в отриманих зображеннях дозволяють нам зробити висновки про фізичні властивості поверхні і таким чином провести дослідження рельєфу поверхні. Електронні мікроскопи є чи не єдиним обладнанням, яке може отримати зображення поверхні сучасних мікросхем або проміжних стадій фотолітографічних процесів.

Рисунок 2.1 показує морфологію поверхні чистого TiO_2 і Cu/TiO_2 фотокаталізатора. TiO_2 наночастинки (рисунок 2.1 а) демонструють напівсферичну форму з деякими агрегатами з однорідним розподілом і розмірами <100 нм. Cu/TiO_2 (рисунок 2.1 б) частинки мають напівсферичну форму та однорідний розподіл.

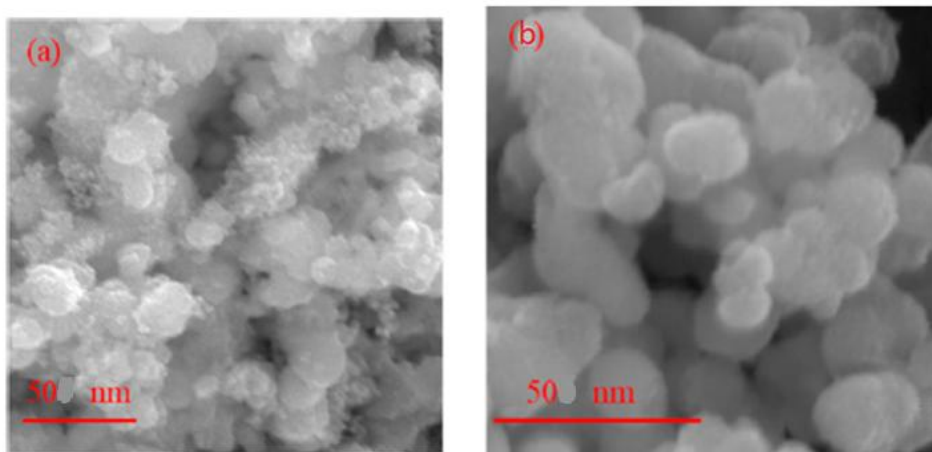


Рисунок 2.1 – Зображення частинок: (a) TiO_2 ; (б) Cu/TiO_2

Загалом, включення різних легуючих іонів, таких як, Cu істотно не впливає на типові морфологічні особливості TiO_2 [39, 40].

Трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ) — це аналітичний інструмент, який дозволяє візуалізувати та аналізувати зразки в мікропросторовому ($1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$) і нанопросторовому ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$) масштабах. ТЕМ виявляє мікроструктурні особливості, які неможливо отримати за допомогою оптичної мікроскопії, оскільки ТЕМ використовує сфокусований пучок електронів високої енергії. Це дозволяє детально вивчати мікроструктури за допомогою зображень високої роздільної здатності та великого збільшення. Це також дозволяє досліджувати кристалічну структуру, орієнтацію та фазу зразка, хімічний склад осадів і забруднень за допомогою дифракції, рентгенівського аналізу та аналізу електронної енергії. Просвічуюча електронна мікроскопія використовується для отримання зображень зразків шляхом опромінення зразка електронами (тобто електронними пучками) у високому вакуумі та детектування електронів, що проходять через зразок. Зрештою, за допомогою ТЕМ ми можемо побачити атоми, присутні в кристалічному зразку. По суті, ТЕМ створює плоске зображення зразка (часто його називають зображенням світлого поля). Уявіть, як промінь ліхтарика проходить крізь перила на вікні.

Світло проходить через прозору частину вікна, але закривається перилами. На стіні позаду нас ми бачимо сітки як тіні. ТЕМ використовує промінь високоенергетичних електронів замість світла від ліхтарика. Певні ділянки матеріалу пригнічують або відхиляють електрони більше, ніж інші, коли вони проходять через зразок. Електрони виявляються знизу зразка на люмінофорний екран або за допомогою камери. У областях, де електрони не проходять через зразок, зображення темне. Зображення буде яскравішим там, де електрони не закриті, а сірий діапазон між ними залежить від того, як електрони взаємодіють і розсіюються на зразку.

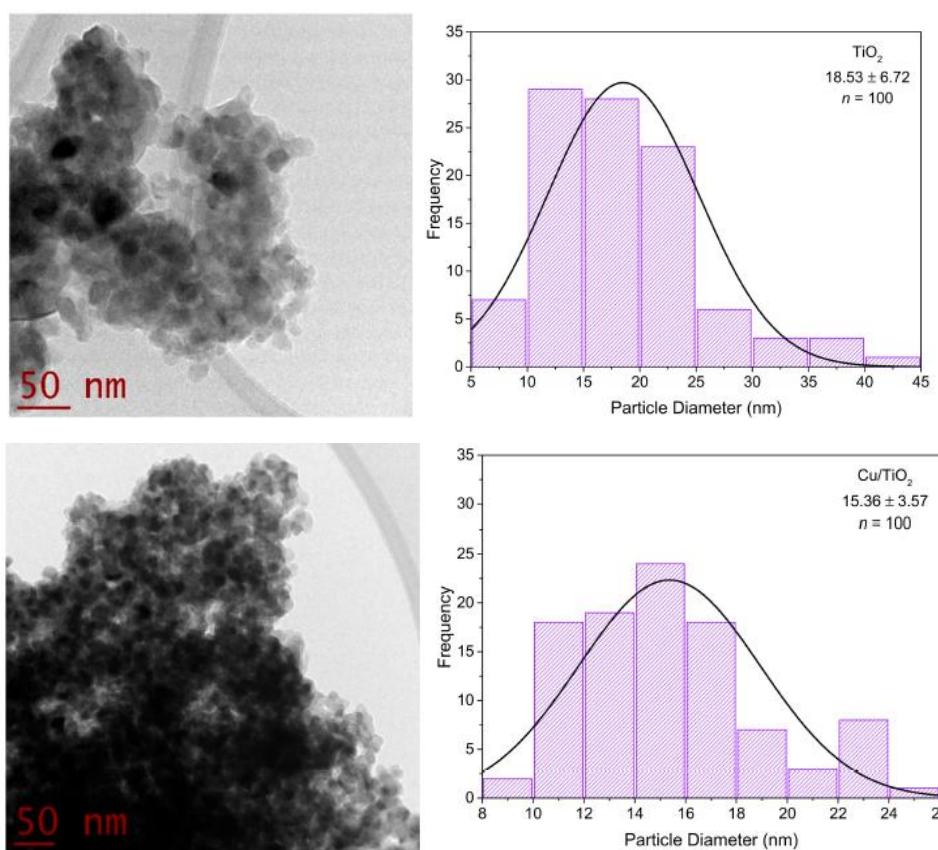


Рисунок 2.2 – Зображення трансмісійної електронної мікроскопії та діаметр частинок фотокаталізаторів: (a) TiO_2 ; (b) Cu/TiO_2

Дифракція вибраних областей може бути отримана шляхом введення апертури в площину першого зображення, отриманого самим зразком або об'єктивом. Перше майже неможливо досягти механічно, а для останнього

потрібні дуже маленькі отвори, які важко виготовити, розташувати та підтримувати в чистоті. Як правило, у площині останнього проміжного зображення використовуйте нижню діафрагму в стовпці, щоб вибрати область. Таким чином можна використовувати навіть дуже широкі отвори. Наприклад, діафрагма 200 мкм виділить ділянки розміром лише 1 мкм, якщо використовувати їх у проміжній площині зображення при 200-кратному збільшенні.

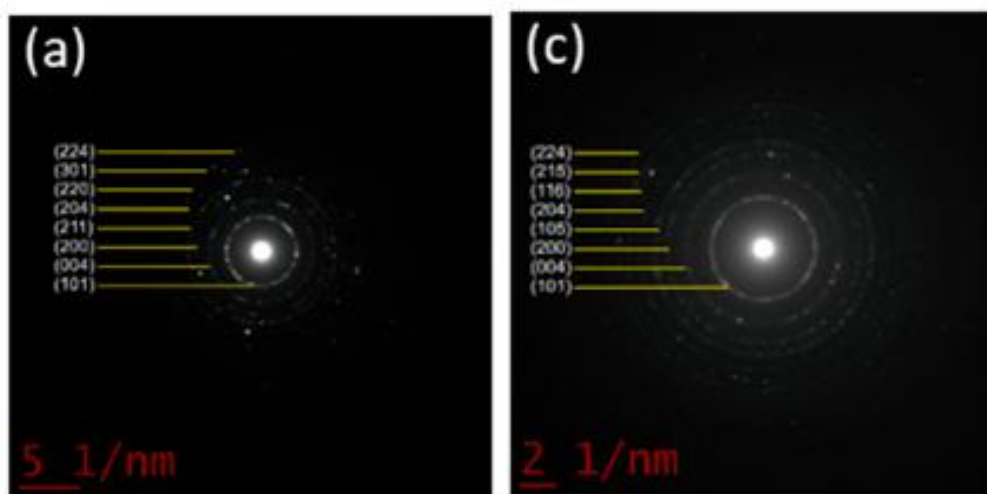


Рисунок 2.3 – Зображення SAED зразків: (a) TiO_2 ; (c) Cu/TiO_2

2.2 Аналіз методами флуоресценції

Енергію забороненої зони (E_g) наноматеріалів розраховували із застосуванням методу графіків Таука та функції Кубелки–Мунка [49], результати наведені в табл. 2.1. Наночастинки TiO_2 мають 2,77 еВ, Cu/TiO_2 (2,50 еВ) має значне зниження значень E_g . Добре відомо, що коли E_g демонструє червоне зміщення, ми можемо спостерігати приріст оптичного поглинання наночастинок, що сприяє поглинанню в УФ-видимій області [50]. У цьому контексті зміщення значення E_g у наноматеріалах допомагає підвищити їх фотокаталітичну ефективність у деградації органічних забруднень [42, 43].

Таблиця 2.1.

Оптичні та текстурні властивості TiO_2 і Cu/TiO_2 фотокаталізатора

Каталізатор	E_g (eV)	λ (нм)	Середній кристаліт Розмір (нм)	d-інтервал (нм)	$S_{\text{ВЕТ}}$ (m^2g^{-1})	V_p (cm^3g^{-1})	d_p (нм)
TiO_2	2.77	421	12.45 ± 0.20	0.35229	20.37	0.096	18.83
Cu/TiO_2	2.50	451	10.42 ± 0.15	0.35464	20.2	0.077	15.19

Крім того, кінетика описових параметрів гумінових кислот, зокрема параметри UV-VIS по вуглецю також мають першочергове значення для одержання інформації щодо вмісту органічного вуглецю. Значення SFI не можуть бути безпосередньо пов'язані зі значеннями FI, які відображають присутність і роль нефлуоресцентних гумінових компонентів. Контурні графіки матриці випромінювання збудженням (ЕЕМ), що залежать від часу опромінення зразка, зображені на рис. 2.5 [52]:

TiO_2 : жодних значущих регіональних флуорофорів, тобто гуміноподібних та фульвоподібних, не було зареєстровано навіть на ранніх стадіях опромінення, однак присутність областей I та областей II спостерігалось навіть після $t_{\text{irr}} = 90$ хв.

synTiO_2 : для $t_{\text{irr}} = 60$ хв разом із видаленням гуміноподібних та фульвоподібних флуорофорів було зафіксовано зсув до областей I та II.

0,25 % Cu-TiO_2 : для $t_{\text{irr}} = 60$ хв разом із видаленням гуміноподібних і фульвоподібних флуорофорів було зареєстровано зсув до областей I і II. Подальші періоди опромінення призвели до повного видалення флуорофорів.

0,50 % Cu-TiO_2 : протягом тривалих періодів опромінення було очевидно існування областей I і II, що демонструє утворення фракцій з нижчою молекулярною масою.

0,25 % Cu-synTiO_2 : для $t_{\text{irr}} = 120$ хв гуміноподібні та фульвоподібні флуорофори все ще були очевидними, включаючи перехід до областей I та II.

0,50 % Cu-synTiO₂: протягом тривалих періодів опромінення, наприклад, 120 хв, усі області, за винятком області III, все ще були присутні.

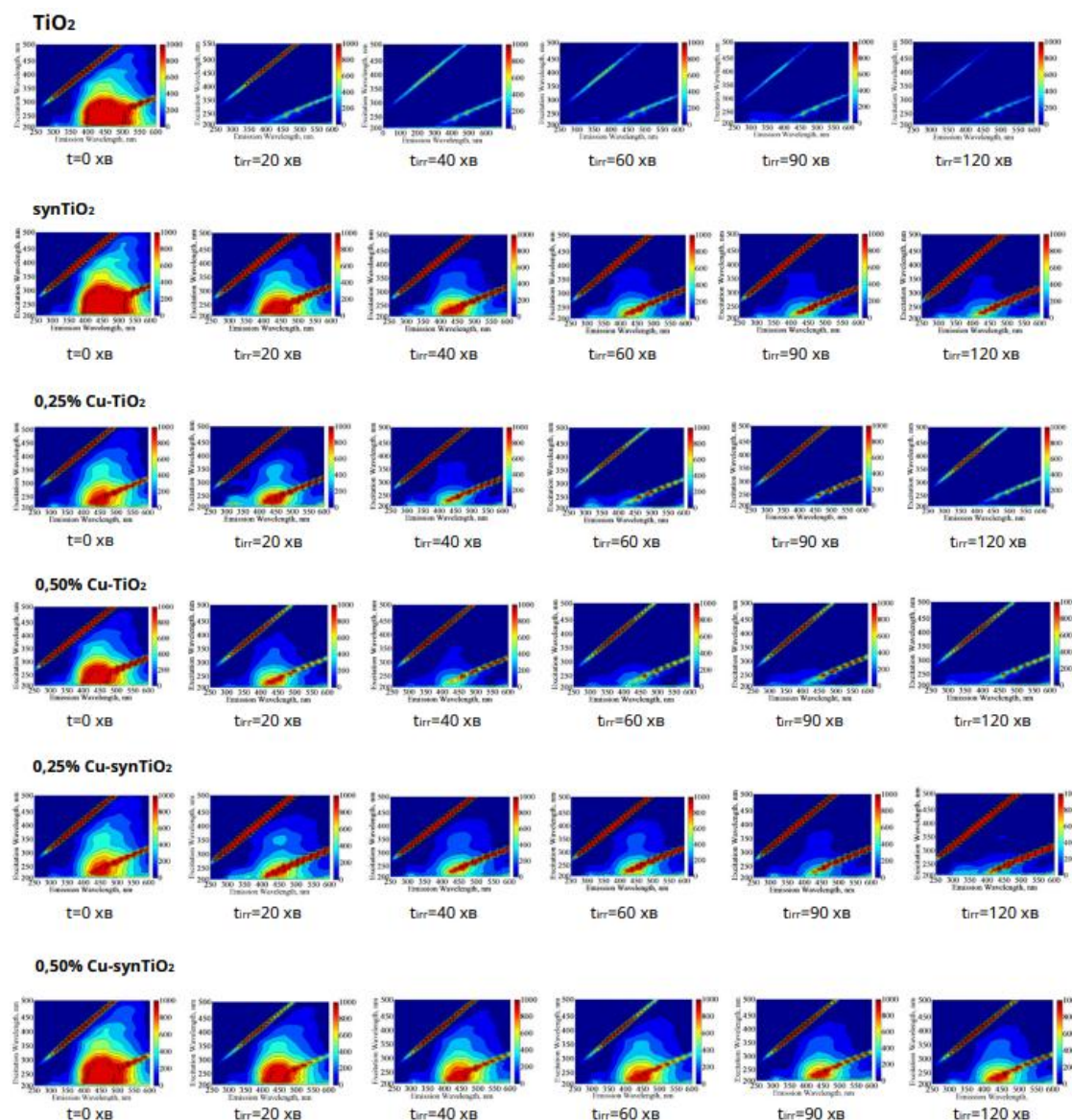


Рисунок 2.5 – Контурні графіки флуоресценції ЕЕМ в залежності від опромінення

Завдяки адсорбційному фракціонуванню органічні речовини, що залишилися на зразках фотокаталізатора, могли розкладатися за іншим механізмом відносно гумінових фракцій, що залишилися в розчині. Початкова адсорбція гумусів на оксидних поверхнях призводить до фракціонування гумінових компонентів переважно ароматичних доменів [46]. Під час фотокаталізу відбувається безперервний процес адсорбції та

десорбції між різноманітними групами гумінових компонентів, що складаються з необроблених, частково окислених, дефрагментованих, повторно зібраних фракцій тощо, і відкритою площею поверхні зразків фотокаталізатора. Реакційна здатність цих груп також може створювати різні флуорофорні властивості, виражаючи різноманітні механізми реакції [47]. Флуоресцентний гумін в основному складається з відносно невеликих частин (< 2000 Da), які утримуються разом слабкими силами [48]. Це також може бути пов'язано з утворенням фракції нижчого молекулярного розміру через фотокаталіз через окисну деградацію [49]. Гасіння флуоресценції також може відбуватися між протеїноподібними та гуміноподібними флуорофорами, утворюючи нові центри тяжіння як для адсорбційних, так і для окисних взаємодій [50]. Слід також зазначити, що для кожного флуорофора, присутнього в гуміновій композиції, можуть існувати нефлуорофорні компоненти, які впливають на спектроскопічні властивості та DOC матриці обробленого розчину.

2.3 Рентгенівська дифракція

Фотокаталізатори досліджували за допомогою дифракції рентгенівських променів (XRD), щоб ідентифікувати їх кристалічну структуру та структуру чистого TiO_2 та Cu/TiO_2 , зображеного на рисунку 2.6. XRD картина TiO_2 та осадженого TiO_2 показує характерні піки фази тетрагонального анатазу TiO_2 при 2θ : 25.26° (101), 37.75° (004), 48.00° (200), 53.92° (105), 55.02° (211), 62.66° (204), 68.82° (116), 70.25° (220), 75.07° (215) і 83.52° (312), згідно з JCPDS 21-1272 [61,62]. Крім того, у всіх зразках виявлено наявність рутилової фази. Фаза рутилу для TiO_2 , Cu/TiO_2 розташована на 2θ градусах: 27.38° , 27.20° і 27.39° з індексом Міллера (110). Подібним чином, при 2θ : 44.61° , 44.60° і 44.59° , індекс Міллера (215) рутилової фази визначено для Cu/TiO_2 згідно з кристалографічною карткою JCPDS 21-1276 [23]. Осаджені зразки TiO_2 не демонструють суттєвих змін на

дифрактограмах, що можна пояснити низьким вмістом легуючих іонів та їх високою фізичною дисперсністю на поверхні TiO_2 [13]. Розмір кристалітів TiO_2 -анатазу оцінювали за рівнянням Шеррера, а результати наведено в таблиці 2.2. Зразки показали середній розмір кристалітів у діапазоні від 10 до 14 нм, що свідчить про те, що на розмір кристалітів впливає допант елемента, диспергований у підкладці [16].

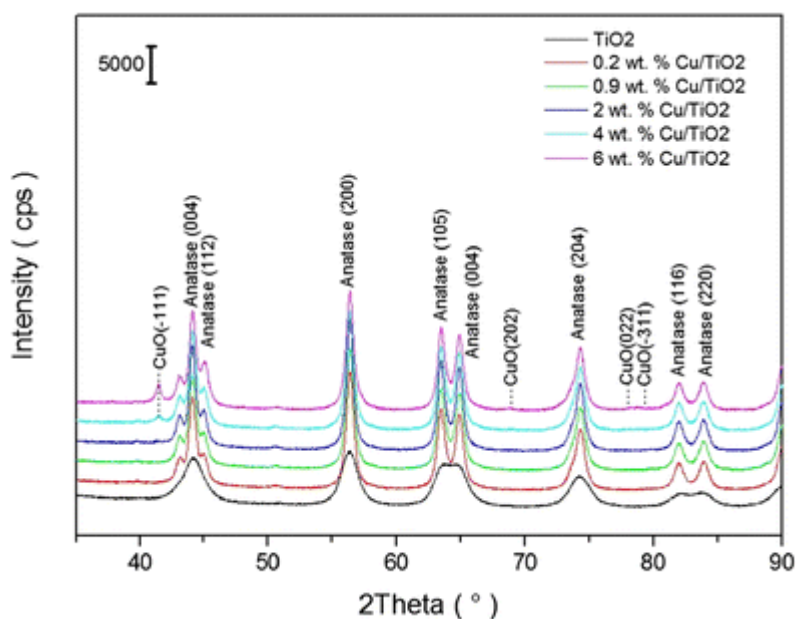


Рисунок 2.6 – Рентгенограми фотокаталізаторів TiO_2 та Cu/TiO_2

Табл. 2.2 показує значення d-інтервалу TiO_2 (0,3523 нм), Cu/TiO_2 . Ці значення порівнювали зі стандартними значеннями d-інтервалу JCPDS 21-1276 щоб підтвердити структуру анатазної фази TiO_2 і вони відносяться до площин ґратки (101) [33]. Варіація, присутня в d-інтервал між Cu/TiO_2 припускає включення іонів металу в опорну структуру [37, 38]. Кристалічна фаза анатазу присутня в Cu/TiO_2 свідчить про високу рухливість заряду та низьку стійкість до заряду (утворення гідроксильних радикалів) цих матеріалів, що може збільшити фотокаталітичну активність нанокаталізаторів проти органічних пестицидів [49, 50].

Параметри елементарної комірки чистого TiO_2 і Cu/TiO_2 наведені в табл. 2.2 Параметри ґрат анатазної тетрагональної фази TiO_2 ($a = 3,788 \text{ \AA}$, $c =$

9,524 Å) та об'єму ($136,64 \text{ Å}^3$) відповідно до картки JCPDS 21-1272. З іншого боку для зразка Cu/TiO_2 ($a = 3,803 \text{ Å}$, $c = 9,561 \text{ Å}$, $V = 138,06 \text{ Å}^3$) параметри зменшилися порівняно з TiO_2 . Це явище пояснюється хорошим/поганим розподілом різних металевих іонів на поверхні TiO_2 [31]. Попередні дослідження показали, що фотокаталітичну ефективність TiO_2 було вдосконалено шляхом легування різними елементами, оскільки цей процес впливає на розмір частинок і кристалічну фазу матеріалів, досягаючи адекватного перенесення фотозбуджених електронно-діркових пар [41]. Cu/TiO_2 зразки демонструють незначне збільшення розміру кристалітів через металеві іони (наявність дефектів), що безпосередньо пов'язано зі зменшенням забороненої зони, що, у свою чергу, може покращити їх фотокаталітичну активність проти органічних забруднювачів [42, 43].

Таблиця 2.2. Параметри елементарної комірки для фотокаталізаторів

Зразок	a (Å)	c (Å)	c/a (Å)	Обсяг (Å ³)
TiO_2	3,788	9,524	2,515	136,643
Cu/TiO_2	3,803	9,561	2,514	138,061

2.4 Результати інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є (FT-IR)

На рисунку 2.7 показані спектри FT-IR для чистого та Cu/TiO_2 . На рисунку 2.7 а, спектр FT-IR TiO_2 показує режими розтягування близько 1683 cm^{-1} що відповідає модам вигину води Ti-OH , сигнали близько 1557, 1507 і 1339 cm^{-1} відносяться до коливальних мод, пов'язаних з полімерним алкільним ланцюгом (PEG); перший зумовлений валентними коливаннями CH , другий – вигинними CH і, нарешті, валентними коливаннями CO , що підтверджує взаємодію PEG на поверхні TiO_2 через H зв'язок [44]. Піки на 652 і 596 cm^{-1} віднесені до коливань ґратки TiO_2 (Ti-O-Ti) [35]. Загалом, Cu/TiO_2 матеріали (рисунк 2.7 б) показали спектри FT-IR, подібні до чистого

TiO₂; однак зразки показали піки поглинання при 2196 і 2341 см⁻¹; це означає існування CO₂ молекул [46, 37].

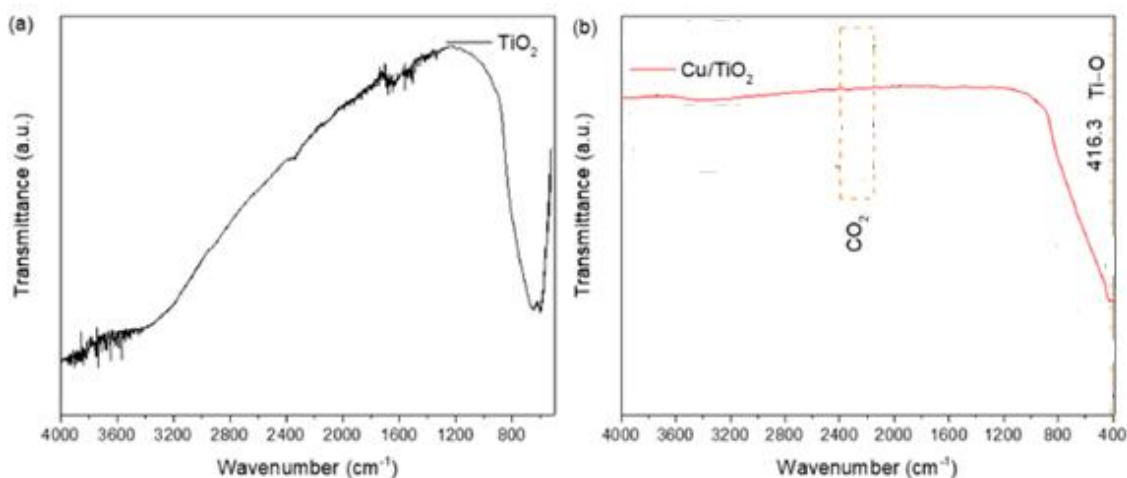


Рисунок 2.7 – ІЧ-Фур'є спектри фотокаталізаторів.

(a) Піки FT-IR наночастинок чистого TiO₂.

(b) Спектр FT-IR модифікованого TiO₂ з іонами металу

2.5 Ізотерми адсорбції–десорбції чистого та Cu/TiO₂

На рисунку 2.8 показано ізотерми адсорбції–десорбції чистого та Cu/TiO₂ та розподіл пор за розміром ВЖН. Нанесені матеріали класифікуються як ізотерми типу IV, пов'язані з фізичною сорбцією мезопористих матеріалів згідно з класифікацією IUPAC [18]. Більше того, спільною характеристикою є петлі гістерезису, присутні в багат шаровому діапазоні ізотерм фізичної сорбції, які припускають капілярну конденсацію, пов'язану з мезопористими структурами. Результати чистого TiO₂ демонструють петлю гістерезису типу H₂, яка змінюється на H₄ після осадження іонів металу Cu на поверхню підкладки [16]. Ці умови сприяють модифікації текстурних властивостей матеріалів. У таблиці 2.1, видно, як зменшуються об'єм і середній розмір пор після навантаження металом. Використовуючи метод ВЖН, було розраховано середній розмір пор, який показав значне зменшення через допant порівняно з чистим TiO₂. Однак

питомі площі поверхні ($S_{\text{ВЕТ}}$) не показали значних змін після процесу осадження-осадження, за винятком Ni/TiO_2 , що є незначним зростанням ($21,3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Процес гетерогенного фотокаталізу залежить головним чином від мезопористої структури, малого діаметра пор і великого об'єму пор, досягаючи значного покращення активності фотокаталізатора за рахунок зменшення ступеня масообміну [19]. Алам та інші повідомили про посилення фотокаталітичної активності завдяки високій площі поверхні, збільшеній за рахунок включення катіонів сірки в решітку TiO_2 [50]. Повідомлялося, що питома поверхня TiO_2 може впливати присутність різних металевих іонів Cu та їх концентрації, завантажені в носій [46]. У цьому контексті склад поверхні отриманого наноматеріалу може демонструвати зміни, пов'язані з хорошою дисперсією іонів металу на носії [21]. Результати H_2 фізико-сорбційного аналізу узгоджується з аналізами SEM і TEM, зберігаючи зв'язок між нанометричним розміром зразків і питомою площею поверхні. Мезопориста структура, отримана в синтезованих наноматеріалах у цьому дослідженні, представляла петлю гістерезису для $P/P_0 \sim 0.40$, що відноситься до агломератів циліндричних пор [32]. З іншого боку, $S_{\text{ВЕТ}}$ результати свідчать про збільшення процесу адсорбції в активних центрах, що сприяє взаємодії між мезопористою структурою та розподілом пор за розміром [13]. Крім того, включення іонів металу поверх TiO_2 підтримка сприяла покращенню ефективності фотокаталітичної активності.

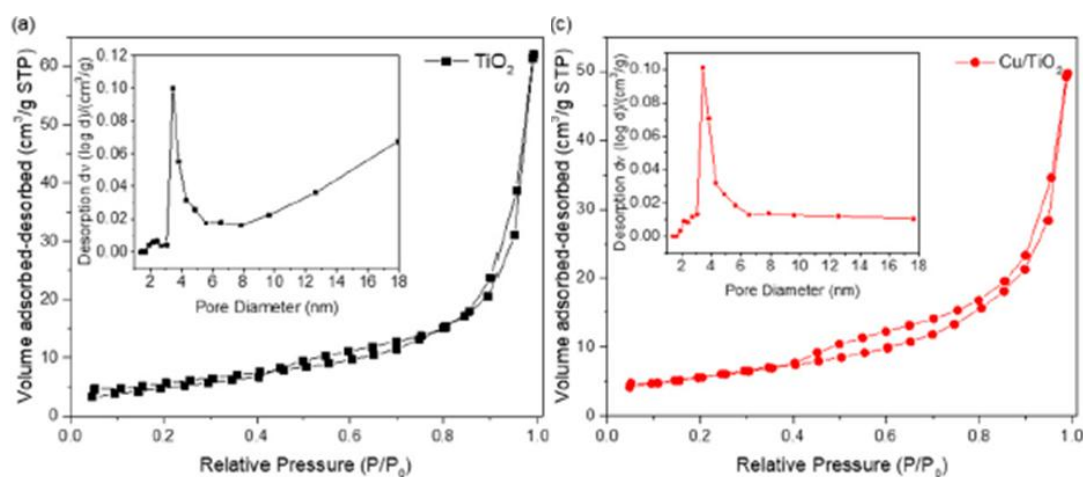


Рисунок 2.8 – Ізотерми адсорбції-десорбції азоту та відповідні криві розподілу пор за розміром (SBET): (а) TiO_2 та (с) Cu/TiO_2

2.6 Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (XPS). Спектроскопічний аналіз

XPS аналіз був проведений для ідентифікації присутніх елементів і валентних станів TiO_2 , Cu/TiO_2 . Рисунок 2.9 показує деконволюцію XPS-спектрів орбіталі Ti 2p для TiO_2 , характерні піки для Ti 2p_{3/2} спостерігалися при 458,55 і 464,27 еВ для Ti^{4+} [44]. Після осадження наночастинки демонструють наявність валентного стану Ti^{3+} що свідчить про утворення Ti_2O_3 в наночастинках TiO_2 [36]. Зсув положення цих піків свідчить про вплив додавання іонів на електронний стан Ti, а наявність Ti^{3+} вказує на формування структури Ti-O-M над решіткою [34]. Для Cu/TiO_2 наноматеріалів Ti^{4+} піки були знайдені на 459,99 (Cu/TiO_2) еВ, для Ti 2p_{3/2} і 466,43 (Cu/TiO_2) еВ для Ti 2p_{1/2}. Ti^{3+} розташований на 458,62, 458,31, 457,72 і 456,88 еВ, для Ti 2p_{3/2}, відповідно. Крім того, фотоелектронне розщеплення Ti 2p_{1/2} знаходилося на 465.89, 464.25, 471.57 і 462.85 для Ti^{3+} , відповідно [27, 29]. Ці результати узгоджуються з тими, що були описані раніше в літературі [30-35]. Сателітний пік також спостерігався для Ti 2p_{3/2} і 471,96 (TiO_2) еВ, 472,29 (Cu/TiO_2) еВ для Ti 2p_{1/2} [91, 92].

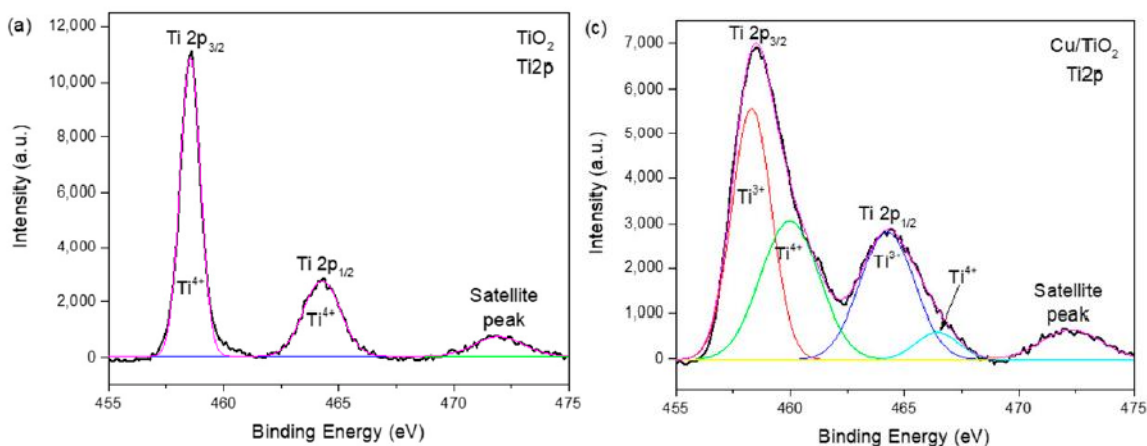


Рисунок 2.9 – Ti 2p XPS спектр: (а) TiO_2 , (с) Cu/TiO_2

Cu/TiO_2 представлений на рисунку 2.10 як $2p_{3/2}$ і $2p_{1/2}$ для наноматеріалів. Cu/TiO_2 представляє сигнали, характерні для $\text{Cu } 2p_{3/2}$ при 933,31 (Cu^+) і 935,58 еВ (Cu^{2+}), для $\text{Cu } 2p_{1/2}$, піки були знайдені при 953,04 (Cu^+) і 955,49 еВ (Cu^{2+}) [46]. Додаткові сигнали супутників струсів були виявлені на 942,83 Cu^+ , 962,76 Cu^+ (рисунок 2.10). Ідентифікація параметрів фізико-хімічної поверхні дає уявлення про елементи у зразку, хімічний стан, у якому вони знаходяться, та ідентифікацію походження дефектів для вакансії кисню.

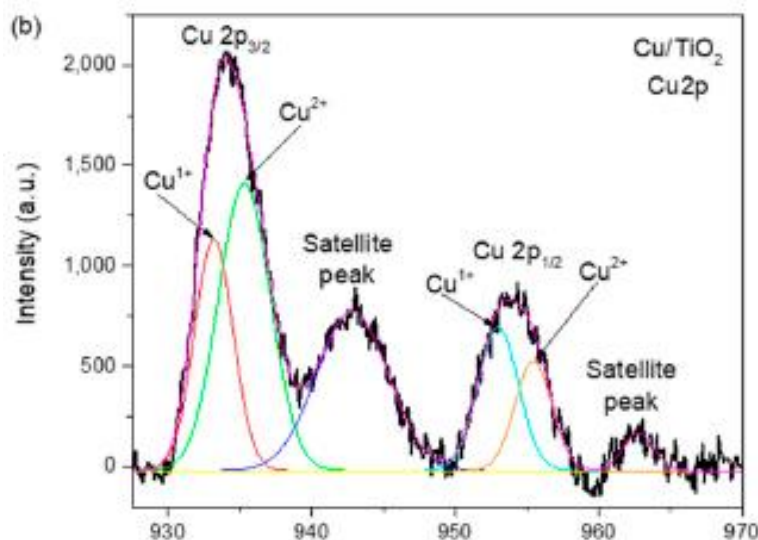


Рисунок 2.10 – Деконволюційні XPS-спектри вищої роздільної здатності: (b) Cu/TiO_2

Рисунок 2.11 ілюструє спектри XPS O 1s і TiO_2 чистий показує сильний сигнал при 530,76 еВ, пов'язаний з киснем кристалічної решітки O^{2-} (O-Ti зв'язок) [95]. Депоновані зразки демонструють той самий піковий сигнал при 529,59 (Cu/TiO_2) [96]. Широка смуга з центрами 529,79, 531,19, 528,75, 528,55 і 528,20 еВ, які пов'язані з групою C=O (подвійний зв'язок кисню з ароматичним вуглецем) відповідно [47]. Піки близько 531,39 (TiO_2), 533,00 530,82 (Cu/TiO_2) еВ вказують на наявність C-OH або адсорбованої OH^- групи

[48]. Піки спостерігаються на рівні 532,61 (Cu/TiO₂) еВ і відповідають групі ОС=О [49, 50]. Згідно з цими даними, фотокаталізатори продемонстрували покращення у генеруванні гідроксильних груп, які є важливими у фотокаталітичних застосуваннях, оскільки вони взаємодіють з фотоіндукованими дірками, сприяючи утворенню гідроксильних радикалів на поверхні матеріалів, сприяючи реакціям окислення під час фотокаталітичної деградації органічних забруднюючі речовини [29].

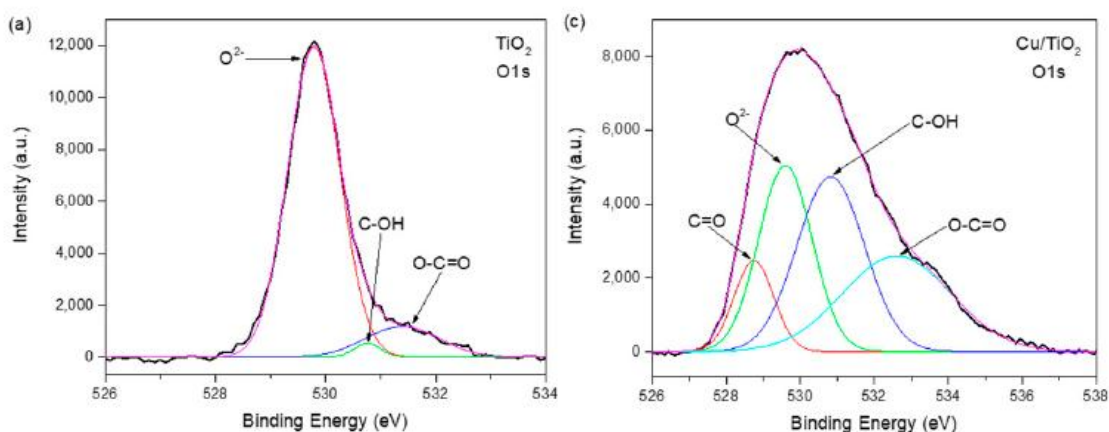


Рисунок 2.11 – O 1s XPS спектр: (a) TiO₂, (c) Cu/TiO₂

З іншого боку, присутність С у спектрах XPS була результатом залишків органічних сполук, які використовувалися під час методу осадження, що вказує на додавання іонних елементів під час цих процесів. Головний пік (C-C) спектрів С 1s (рисунок 2.12) показує сигнали приблизно від 284,77 (TiO₂), 284,84 (Cu/TiO₂) еВ. С 1s показує хімічний стан C=C при 283,81, 283,31, 284,05, 283,22 і 283,71 еВ відповідно. Група C-OH з'являється при 285,35 (TiO₂). Піки при 286,09 (Cu/TiO₂) еВ відповідають групі C-O-O. Крім того, пік становить 288,53 (TiO₂), 288,75 (Cu/TiO₂) і 288,33 (Cu/TiO₂) еВ і вони пов'язані з групою O-C=O. Ці результати подібні до результатів, повідомлених Feng та іншими [50] і Dougherty та іншими [48].

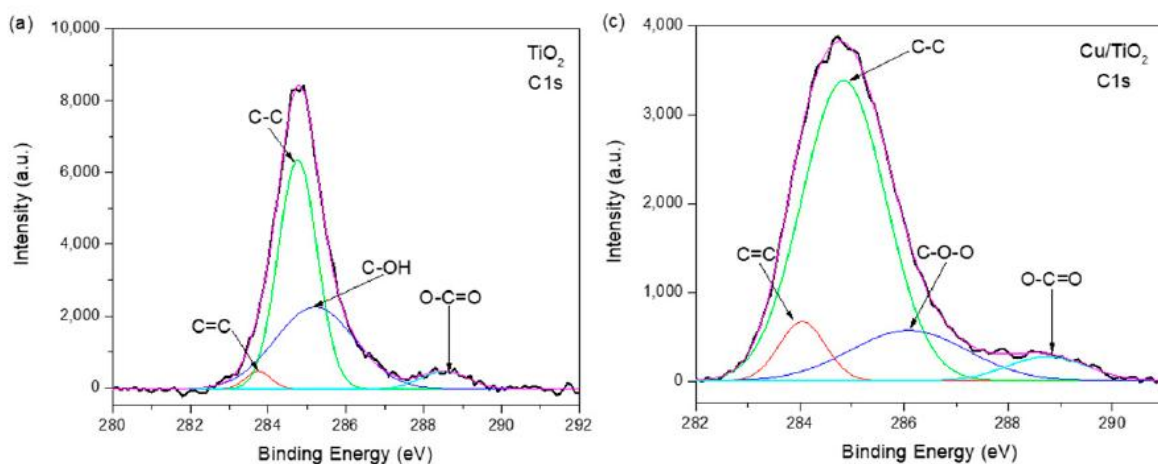


Рисунок 2.12 – C 1s XPS спектр: (a) TiO_2 , (c) Cu/TiO_2

2.7 Фотокаталітична активність діоксиду титану (TiO_2) та Cu/TiO_2 на прикладі руйнування сполук 2,4-дихлорфеноксиоцтової кислоти (2,4-D) і 2,4-дихлорфенолу (2,4-DCP)

Фотокаталітичну активність TiO_2 і модифікованого TiO_2 визначали з використанням органічних сполук 2,4-D та 2,4-DCP. Ці розчини піддавали опроміненню УФ-світлом за відсутності та присутності $100 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ TiO_2 і Cu/TiO_2 як фотокаталізаторів. Рисунки 2.13 і 2.14 показують зміну активності деградації 2,4-D і 2,4-DCP від часу ($p < 0,05$). У 2,4-D найвища деградація була досягнута за допомогою Cu/TiO_2 (50,6 % за 360 хв), TiO_2 (21,8 % за 360 хв).

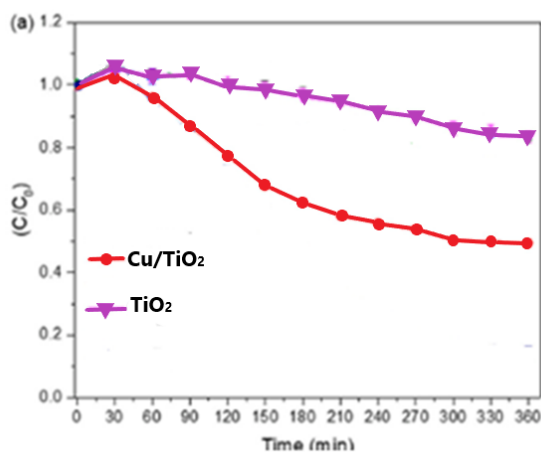


Рисунок 2.13 – Активність деградації 2,4-D для TiO_2 і Cu/TiO_2

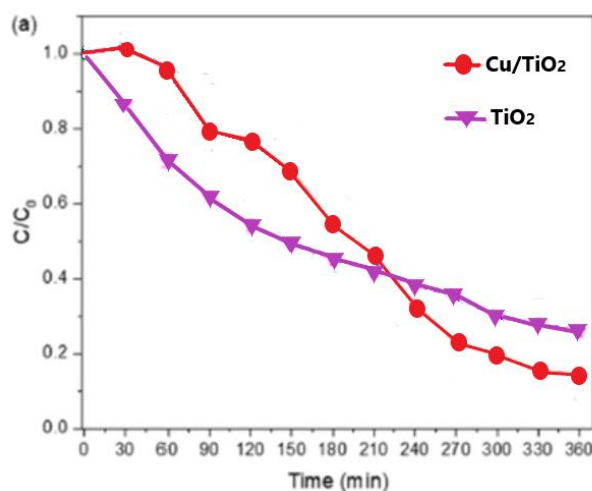


Рисунок 2.14 – Активність деградації 2,4-DCP для TiO₂ і Cu/TiO₂

Подібні результати були для 2,4-DCP, де найкраща фотокаталітична активність була досягнута за допомогою Cu/TiO₂ (85,7 % за 360 хв), TiO₂ (74,0 % за 360 хв). Аналіз деконволюції XPS виявив присутність Ti³⁺ видів, що безпосередньо пов'язано з наявністю кисневих вакансій. Металеві дефекти іонів у зразках нанесеного TiO₂ сприяють посиленому поглинанню УФ-світла, сприяючи поділу зарядів і перенесенню електронів під час фотокаталітичної активності [34]. Shen та інші припускають, що збільшення фотокаталітичної активності безпосередньо пов'язане зі здатністю каталізатора генерувати вільні радикали, які відповідають за процес окислення та відновлення [48, 49].

2.8 Кінетика фотокаталітичного розпаду

Для розрахунку кінетики фотокаталітичного розкладання сполук 2,4-D та 2,4-DCP у розчині використано модель Ленгмюра–Хіншельвуда. Зв'язок між швидкістю деградації (r) та концентрацією органічних забруднюючих речовин (c) було отримано шляхом застосування наступного рівняння:

$$r = -\frac{dc}{dt} = \frac{kKc}{1 + Kc} \quad (2.1)$$

де k – константа швидкості,

K – константа адсорбційної рівноваги на поверхні каталізатора,

t – час опромінення (хв).

Якщо концентрація менше 1, це рівняння можна спростити до такої кінетики псевдопершого порядку:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kKt = k_{app}t \quad (2.2)$$

Уявну константу швидкості першого порядку k_{app} (хв $\cdot$ L $^{-1}$) для сполук при деградації можна виразити за допомогою графіка $\ln(C_0/C)$ від часу (t). Співвідношення між початковими концентраціями забруднюючих речовин на k_{app} значення, отримані при розпаді різних концентрацій органічних сполук протягом 360 хв, наведено на рисунку 2.15.

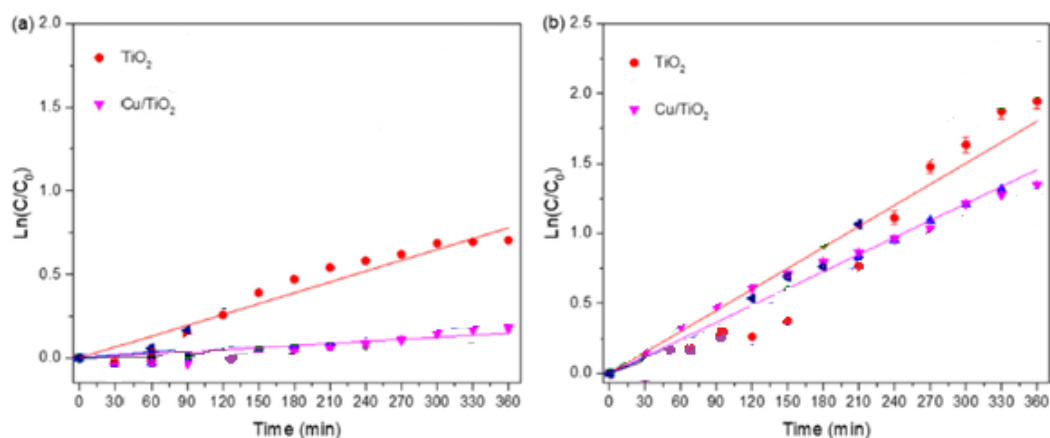


Рисунок 2.15 – Експериментальні дані та підгонка за умови швидкості реакції псевдопершого порядку: 2,4-D (a) і 2,4-DCP (b) для TiO_2 і Cu/TiO_2

Константа швидкості реакції псевдопершого порядку та період напіврозпаду або час напіврозпаду реакції, який є часом, необхідним для зниження концентрації реагенту, представлені в табл. 2.3. Цьому результату

сприяв синергізм, створений між органічними молекулами та іонами металів над TiO_2 поверхні.

Таблиця 2.3. Константа швидкості для кінетичного рівняння псевдопершого порядку та час напіврозпаду для деградації 2,4-D та 2,4-DCP у присутності чистого TiO_2 і Cu/TiO_2

	2,4-D		2,4-DCP	
	k (min^{-1})	t 1/2	k (min^{-1})	t 1/2
TiO_2	0.0019	287.68	0.0034	154.84
Cu/TiO_2	0.0000	2690.36	0.0045	157.87

Значення коефіцієнта регресії (R^2) експериментів включено в таблиці 2.4 Крім того, порівнювали різні типи моделей кінетики реакції (нульовий порядок, перший порядок і модель Ленгмюра–Хішелвуда), щоб продемонструвати кінетичну деградацію. Найкращою моделлю в обох випадках була модель L-H, яка моделює кінетику псевдопершого порядку, як показано в табл. 2.4.

Таблиця 2.4. Коефіцієнт кореляції кінетичного рівняння першого порядку, коефіцієнт кореляції кінетичного рівняння деградації нульового порядку та коефіцієнт кореляції кінетичного рівняння деградації першого порядку L-H [50]

	2,4-D			2,4-DCP		
	Кінетичний Нульовий порядок	Кінетичний Перший порядок	Кінетичний L-H модель	Кінетичний Нульовий порядок	Кінетичний Перший порядок	Кінетичний L-H модель
TiO_2	0.9507	0.9509	0.9742	0.8969	0.8954	0.9831
Cu/TiO_2	0.7989	0.7988	0.9850	0.9669	0.9679	0.9932

ВИСНОВКИ

TiO₂ наноматеріали були модифіковані йоном Cu⁺ до 5 % мас. методом осадження. Наночастинки мають напівсферичну, гомогенну, дисперсну форму. Йони Cu на TiO₂ зрушили поглинання світла у видиму область. Питома поверхня зразків модифікованого TiO₂ демонструє невелике збільшення порівняно з чистим TiO₂. Дефекти, викликані йонами Cu, сприяли покращенню структурних, морфологічних, оптичних і поверхневих властивостей модифікованого TiO₂, сприяючи покращенню фотокаталітичної активності. Cu/TiO₂ демонструє найвищу фотокаталітичну активність для деградації 2,4-D (85,6 %) і 2,4-DCP (90,3 %). Найкращою моделлю кінетики реакції фотокаталітичної деградації є модель Ленгмюра–Хіншельвуда, яка моделює кінетику псевдопершого порядку.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Alalm M.G.; Sami, M.; Ookawara, S.; Ohno, T. Immobilization of S - TiO_2 on reusable aluminum plates by polysiloxane for photocatalytic decomposition of 2,4 -dichlorophenol in water. J. Water Process Eng . 2018, 26, 329–335.
2. González, GC; Julcour , C .; Shoma, H.; Khaureghi-Khaza, U.; Delmas, H. Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid bpy by photolysis and Fenton photo-oxidation. J. Environment . Chem . Eng. 2018, 6, 874–882.
3. Baryk, A.Ya.; Gogate , PR Degradation of 2,4-dichlorophenol using a combined ultrasound, ozone, and catalyst approach. ultrasound. Sonochem. 2017, 36, 517–526.
4. Martinez-Ruiz, EB ; Martínez-Jerónimo, F. Exposure to the herbicide 2,4-D induces different toxic effects in two different phytoplankters: the green microalga (Ankistrodesmus falcatus) and toxigenic cyanobacterium (Microcystis aeruginosa). of science Total Environment . 2018, 619–620, 1566–1578.
5. Al-Mamun, M.R.; Kader, S.; Islam, MS ; Khan , MZH Improvement of photocatalytic activity and application of UV- TiO_2 photocatalysis in textile wastewater treatment: a review. J. _ Environment . Chem . Eng. 2019, 7, 103248.
6. Mountassif, D.; Kabine, M.; Monchid, K.; Munaji, K.; Latruffe, N.; Email Kebbaj , MS Biochemical and histological changes in the cellular metabolism of the sturgeon (*Jaculus orientalis*) by 2,4 -dichlorophenoxyacetic acid: effect on d - 3-hydroxybutyrate dehydrogenase. Pestle biochem. physiol. 2008, 90, 87–96.
7. Bejarano Gonzalez , F Los Pesticides Highly Dangerous en Mexico , 1 st _ ed .; RAPAM : Texcoco , November, 2017. Website: <https://www.greenpeace.org/static/planet4-mexico-stateless/2018/11/8075ba39-8075ba39-book-pesticides-final-14-agst-2017-without-cover.pdf> (April 20, 2022).
8. Center for Studies for Sustainable Rural Development and Food Sovereignty (CEDRSSA). Herbicide Use and Regulation in Mexico, 1-е вид.; CEDRSSA: January, February, 2020; C. 1–43.

9. Silva, M.R.; Hernandez, A.A.; Velasco, A.F.; Moya, C.Á. Genetic damage to *Goodea atripinnis* (Goodeidae) and persistent organic compounds in Lakes Chapala and Sayula, Mexico TT—Daño genetico en *Goodea atripinnis* (Goodeidae) y compuestos orgánicos persistentes en los Lagos de Chapala y Sayula, en Méxi. *Hidrobiol ó gica* 2014, 24, 215–221. Available online: http://www.science.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S018888972014000300005&lang=pt%5Cnhttp://www.science.org.mx/pdf/hbio/v24n3/v24n3a5.pdf (date of access: 20 August 2022).
10. Titus, D.; Samuel, EJJ Photocatalytic degradation of azo dye using biogenic SnO₂ nanoparticles with antifungal properties: RSM optimization and kinetic study . *J. Klast. of science* 2019, 30, 1335–1345.
11. Crini , H.; Lichtfouse , E. _ Advantages and disadvantages of methods used for wastewater treatment . *Environment. Chem . Lett .* 2018, 17, 145–155.
12. Suarez-Escobar, A.F.; Conde Rivera, LR ; Lopez-Suarez, FE ; Illan-Gomez, MJ ; Gonzalez-Hernandez, Kansas; Chalapud - Morales , JS Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen over TiO₂– Ag on activated carbon from tire waste rubber. *Top . to atal.* 2021, 64, 51–64.
13. Basavarajappa, PS; Patil, S.B.; Ganganagappa, N.; Reddy, KR ; Ragu, A.V.; Reddy, CV Recent progress in metal-doped TiO₂, non-metal-doped TiO₂/Co-doped TiO₂ and nanostructured TiO₂ hybrids for enhanced photocatalysis. *International J. Hydrogen Energy* 2020, 45, 7764–7778.