

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Данилюк Назарій Володимирович

УДК: 544.47 + 549.731.13 + 579.61 + 661.097.3

ДИСЕРТАЦІЯ

**КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ОКСИДІВ ФЕРУМУ ТА ТИТАНУ (IV) В
ОЧИЩЕННІ ВОДИ ПІД ВПЛИВОМ ГІДРОГЕН ПЕРОКСИДУ**

Спеціальність 102 – Хімія
Галузь знань 10 – Природничі науки

Подається на здобуття ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Н.В. Данилюк

Науковий керівник:
кандидат хімічних наук
доцент Татарчук Тетяна Романівна

Івано-Франківськ – 2025

АНОТАЦІЯ

Данилюк Н.В. Каталітична активність оксидів Феруму та Титану (IV) в очищенні води під впливом гідроген пероксиду – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія. – Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Міністерство освіти і науки України, Івано-Франківськ, 2025.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню каталітичних властивостей оксидів Феруму та Титану (IV) під впливом гідроген пероксиду. У роботі досліджено структурно-морфологічні та каталітичні властивості гетерогенних Фентон-подібних каталізаторів ($\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$, Fe_2O_3) та фотокаталізаторів ($\text{TiO}_2(\text{P25})$, $\text{TiO}_2(\text{рутил})$, $\text{TiO}_2(\text{анатаз+рутил})$, TiO_2/AgI , $(\text{Ti,Fe})\text{O}_2$) в присутності/відсутності гідроген пероксиду. Розроблено експрес-методи аналізу швидкості фотокаталітичної деградації барвників за допомогою смартфона та цифрового люксметра. Експериментально визначено константи швидкості реакції розкладу органічних забруднень. Досліджено вплив різних параметрів (концентрація каталізатора, концентрація H_2O_2 , електромагнітний нагрів, УФ- та видиме випромінювання) на швидкість і якість очищення води. Визначено оптимальні умови фотокаталітичної деградації органічних барвників на фотокаталізаторах $\text{TiO}_2(\text{P25})$, рутильній модифікації TiO_2 , жовтому TiO_2 , TiO_2/AgI та $(\text{Ti,Fe})\text{O}_2$.

У першому розділі представлений літературний огляд, що описує застосування процесів поглибленого окиснення для каталітичного очищення води. Описано основні механізми активації H_2O_2 в присутності гетерогенних Фентон-подібних каталізаторів, які генерують високоактивні гідроксильні радикали, що сприяє ефективному руйнуванню органічних забруднень. Значна увага приділяється оксидам титану (IV), як активним фотокаталізаторам, ефективність яких можна значно посилити за рахунок додавання невеликої кількості H_2O_2 . Пероксид водню діє, як акцептор електронів. В результаті

взаємодії H_2O_2 та TiO_2 утворюються високоактивні гідроксильні радикали, що сприяють ефективному розкладу органічних барвників. Детально описано проточні реактори, які забезпечують високу ефективність очищення води та можливість масштабування розробленої технології для промислового застосування. Проточні реактори проявляють високу продуктивність очищення води завдяки безперервності процесу та ефективному використанні реагентів і каталізаторів. Також детально описано спроби створення мікрофотореакторів періодичної дії для вимірювання швидкості фотокаталітичних реакцій у реальному часі. Мікрофотореактори мають декілька важливих переваг таких, як невелика доза фотокаталізатора, висока світлопроникність та рівномірний розподіл світла по всьому об'ємі реактора.

У другому розділі описано методи синтезу та підготовки гетерогенних Фентон-подібних каталізаторів. Детально описано фізико-хімічні методи аналізу оксидних матеріалів, такі як X-променевиий дифракційний аналіз, скануюча електронна мікроскопія, ІЧ- та месбауерівська спектроскопія, аналіз питомої поверхні методом адсорбції/десорбції азоту і оптико-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-OES). Крім того, представлено методи досліджень каталітичних властивостей гетерогенних Фентон-подібних каталізаторів та фотокаталітичних властивостей титаноксидних матеріалів. Особливу увагу приділено опису розроблених експрес-методів реєстрації кінетики фотокаталітичних реакцій в режимі реального часу за допомогою смартфона та цифрового люксметра. Фотокаталітичні властивості титаноксидних матеріалів визначено в мікрофотореакторі періодичної дії. Достовірність дослідження ефективності деградації барвників Конго червоного, Метилоранжу та Direct Red 23 проведено методом спектрофотометрії.

У третьому розділі дисертації описано синтез наночастинок складу $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$, (де $x = 0,0; 0,02; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25$) методом співосадження. Структурний аналіз отриманих каталізаторів проведено з використанням методів X-променевого дифракційного аналізу та месбауерівської

спектроскопії. Детально описано каталітичні властивості отриманих зразків під час окиснення окситетрацикліну та інактивації бактерій *Escherichia coli*. На основі отриманих результатів, встановлено взаємозв'язок між розмірами кристалітів та каталітичною активністю синтезованих каталізаторів. Найвищу каталітичну активність проявив зразок $\text{Fe}_{2,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_4$, з розміром частинок 18 нм, який повністю розкладає 3 мг/л ОТЦ за 60 хв в присутності 20 мМ H_2O_2 . Показано, що ефективність видалення антибіотика окситетрацикліну значно підвищується в присутності електромагнітного поля за рахунок локального нагріву нанометрових частинок магнетиту, що прискорює перенесення електронів на поверхні каталізатора та сприяє утворенню радикалів. Наприкінці розділу наведено результати токсикологічного аналізу очищеної води на рачкоподібних організмах *Daphnia magna* як біоіндикаторах. Збільшення вмісту іонів Mn^{2+} у магнетиті, призводить до підвищення ефективності синтезованих каталізаторів та до зниження токсичності очищеної води.

У четвертому розділі дисертації описано закономірності розкладу гідроген пероксиду на гематитовому каталізаторі у проточному режимі. Розроблено методику приготування гранул гематиту для наповнення проточного реактора з нерухомим шаром. Метод полягає у пресуванні порошку гематиту у вигляді таблеток, наступному спіканні при температурі 900 °С протягом 6 годин, подрібненні на фракції гранул з розмірами від 0,2 до 2 мм, і спіканні при температурі 1150 °С протягом 6 годин. Досліджено структурно-морфологічні властивості гематитового каталізатора, використавши такі методи як X-променевиий дифракційний аналіз, ІЧ-спектроскопія та скануюча електронна мікроскопія. Ефективність гематитового каталізатора показано на прикладі процесу розкладу H_2O_2 . Показано, що нерухомий шар гранул гематитового каталізатора діаметром 0,2–2 мм розкладає сталу кількість (2 ммоль) гідроген пероксиду незалежно від його початкової концентрації. Процес розкладу H_2O_2 описується кінетичною моделлю реакції першого порядку з константою швидкості $0,0167 \text{ хв}^{-1}$. Експериментально визначено енергію активації процесу, яка дорівнює 28,8 кДж/моль. Стабільність каталізатора

підтверджено методом оптико-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-OES).

У п'ятому розділі дисертації описано вплив гідроген пероксиду на фотокаталітичні властивості оксидів титану (IV) у процесах очищення води від органічних барвників. Представлено розроблені експрес-методи аналізу швидкості фотокаталітичної деградації барвників за допомогою смартфона та люксметра. Оптимізовано процес фотокаталітичного розкладу барвника DR23 шляхом зміни концентрації H_2O_2 та P25- TiO_2 . Описано фотокаталітичну активність TiO_2 , отриманого низькотемпературним методом та методом обернених міцел, під час розкладу барвників Конго червоного, Метилоранжу та Direct Red 23 в присутності H_2O_2 . Встановлено, що додавання H_2O_2 , як акцептора електронів, до реакційної суміші підвищує активність фотокаталізаторів завдяки додатковим гідроксильним радикалам, що утворюються за відновним механізмом. Представлено фотокаталітичні властивості жовтого діоксиду титану, який складається з двох фаз: анатазу (46 %) та рутилу (54 %). Підтверджено, що додавання в систему H_2O_2 покращує фотоактивність жовтого TiO_2 , завдяки утворенню додаткових гідроксильних радикалів. Описано фотокаталітичну активність наногетероструктур TiO_2/AgI під дією видимого та УФ-випромінювання. За ефективністю фотодеградації барвників Конго червоного та Метилоранжу досліджувані зразки розташовано в наступному порядку: $\text{TiO}_2/20\text{AgI} < \text{TiO}_2/30\text{AgI} < \text{TiO}_2/40\text{AgI}$. Показано, що процеси деструкції барвників описуються кінетичною моделлю першого порядку і для найактивнішого зразка $\text{TiO}_2/40\text{AgI}$ константи швидкості деградації барвників під впливом УФ-опромінювання дорівнюють $0,410 \text{ хв}^{-1}$ (для Конго червоного) та $0,369 \text{ хв}^{-1}$ (для Метилоранжу). Показано вплив гідроген пероксиду на фотокаталітичну активність рутильного TiO_2 , отриманого термолітичним розкладом титанового аквакомплексного прекурсор, під час фотодеградації Конго червоного. Оптимальними параметрами фотокаталітичної деструкції Конго червоного є $1,5 \text{ г/л}$ фотокаталізатора рутилу і 5 мМ H_2O_2 , які забезпечують повний розклад барвника, з константою

швидкості реакції $2,196 \text{ хв}^{-1}$. Наприкінці розділу описано фотокаталітичні властивості серії Fe-допованих TiO_2 в присутності гідроген пероксиду. Виявлено, що найвищу ефективність деградації Конго червоного продемонстрував зразок $2\% \text{Fe-TiO}_2$ (98,1%), а константа швидкості деструкції барвника становила $0,043 \text{ хв}^{-1}$. Позитивний вплив невеликої концентрації (2% мас.) іонів Fe(III), пояснюється ефективним розділенням фотогенерованих електронів і дірок. Найвище значення константи швидкості фотодеградації Конго червоного становило $0,081 \text{ хв}^{-1}$ в присутності 20 мМ H_2O_2 та 2Fe-TiO_2 (1,5 г/л).

Ключові слова: каталізатор, фотокаталізатор, гідроген пероксид, барвник, антибіотик, очищення води, реактор, Конго червоний, магнетит, гематит, діоксид титану, месбауерівська спектроскопія, X-променеви́й аналіз, електронна мікроскопія, ІЧ-спектроскопія.

ABSTRACT

Danyliuk N.V. Catalytic activity of Iron and Titanium (IV) oxides in water purification under the influence of hydrogen peroxide. – Qualification scientific work on the rights of manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in the field of knowledge 10 – Natural Sciences on the specialty 102 – Chemistry. Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Ivano-Frankivsk, 2025.

The dissertation is devoted to the study of the catalytic properties of Iron and Titanium (IV) oxides under the influence of hydrogen peroxide. The structural, morphological and catalytic properties of heterogeneous Fenton-like catalysts ($\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$, Fe_2O_3) and photocatalysts ($\text{TiO}_2(\text{P25})$, $\text{TiO}_2(\text{rutile})$, $\text{TiO}_2(\text{anatase+rutile})$, TiO_2/AgI , $(\text{Ti,Fe})\text{O}_2$) were investigated in the presence/absence of hydrogen peroxide. Rapid methods for analysing the rate of photocatalytic degradation of dyes using a smartphone and a digital luxmeter have been developed. The reaction rate constants for the decomposition of organic contaminants were determined through experimental

means. The present study investigates the effect of various parameters (catalyst concentration, H₂O₂ concentration, electromagnetic heating, UV and visible light) on the speed and quality of water purification. The optimum conditions for the photocatalytic degradation of organic dyes on TiO₂(P25), rutile TiO₂ modification, yellow TiO₂, TiO₂/AgI, and (Ti,Fe)O₂ photocatalysts were determined.

The first section presents a literature review describing the use of advanced oxidation processes for catalytic water treatment. The fundamental mechanisms of H₂O₂ activation in the presence of heterogeneous Fenton-like catalysts generating highly active hydroxyl radicals are described, which contributes to the effective destruction of organic pollutants. Significant attention is paid to titanium (IV) oxides as active photocatalysts, the efficiency of which can be significantly enhanced by adding a small amount of H₂O₂. Hydrogen peroxide acts as an electron acceptor. As a result of the interaction between H₂O₂ and TiO₂, highly active hydroxyl radicals are formed, which contribute to the effective decomposition of organic dyes. The dissertation describes in detail the flow-through reactors that provide high efficiency of water treatment and the possibility of scaling up the developed technology for industrial applications. Flow-through reactors offer high water treatment performance due to the continuous process and efficient use of reagents and catalysts. There is also a detailed description of attempts to create batch microphotoreactors for measuring the rate of photocatalytic reactions in real time. Micro-photoreactors have several important advantages, such as a low photocatalyst dosage, high light transmittance and uniform light distribution throughout the reactor volume.

The second section describes the methods of synthesis and preparation of heterogeneous Fenton-like catalysts. The physico-chemical methods for the analysis of oxide materials are described in detail: X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy and Mössbauer spectroscopy, nitrogen adsorption/desorption specific surface area analysis and inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES). Moreover, the following methods are presented for the study of the catalytic properties of heterogeneous Fenton-like catalysts and the photocatalytic properties of titanium oxide materials. Particular

attention is paid to the description of the developed express methods for recording the kinetics of photocatalytic reactions in real time using a smartphone and a luxmeter. The photocatalytic properties of titanium oxide materials were determined in a batch microphotoreactor. The reliability of the study of the degradation efficiency of Congo red, Methylorange and Direct Red 23 dyes was verified by spectrophotometry.

The third chapter of the thesis describes the synthesis of nanoparticles of $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ composition (where $x = 0,0; 0,02; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25$) by the co-precipitation method. The structural analysis of the catalysts obtained was carried out using X-ray diffraction analysis and Mössbauer spectroscopy. The catalytic properties of the obtained samples during oxidation of oxytetracycline and inactivation of *Escherichia coli* bacteria are described in detail. Based on the results obtained, the relationship between the size of crystallites and the catalytic activity of the synthesised catalysts was established. The highest catalytic activity was exhibited by the $\text{Fe}_{2,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_4$ sample with a particle size of 18 nm, which completely decomposed 3 mg/L OTC in 60 min in the presence of 20 mM H_2O_2 . It has been shown that the efficiency of removing the antibiotic oxytetracycline is significantly increased in the presence of an electromagnetic field due to the local heating of nanometre-sized magnetite particles, which accelerates the transfer of electrons on the catalyst surface and promotes the formation of radicals. The effect of Mn(II) ions on the catalytic activity of magnetite in the presence of hydrogen peroxide is demonstrated. At the conclusion of the chapter, the results of a toxicological analysis of the treated water on the crustacean *Daphnia magna* as a bioindicator are presented. Increasing the content of Mn^{2+} ions in magnetite leads to an increase in the efficiency of synthesised catalysts and a decrease in the toxicity of purified water.

The fourth chapter of the thesis provides a detailed description of the decomposition of hydrogen peroxide on a hematite catalyst in the flow mode. A method for preparing hematite granules for use in a fixed bed flow reactor has been developed. The method involves pressing hematite powder into tablets, then sintering at 900 °C for 6 hours, grinding it into granule fractions with sizes ranging from 0.2 to 2 mm, and sintering at 1150 °C for 6 hours. The structural and morphological

properties of the hematite catalyst were investigated using a range of analytical methods, including X-ray diffraction analysis, infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. The effectiveness of the hematite catalyst is demonstrated by the example of the H_2O_2 decomposition process. The findings demonstrate that a fixed layer of hematite catalyst granules with a diameter of 0.2-2 mm decomposes a constant amount (2 mmol) of hydrogen peroxide regardless of its initial concentration. The process of H_2O_2 decomposition is described by a first-order kinetic reaction model with a rate constant of 0.0167 min^{-1} . The activation energy of the process was experimentally determined to be 28.8 kJ/mol. The validity of the hypothesis concerning the stability of the catalyst was confirmed by means of inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES).

The fifth chapter of the thesis provides a detailed discussion of the impact of hydrogen peroxide on the photocatalytic properties of titanium(IV) oxides in the processes of water purification from organic dyes. The developed express methods for analysing the rate of photocatalytic degradation of dyes using a smartphone and a luxmeter. The process of photocatalytic decomposition of DR23 dye was optimised by altering the concentrations of H_2O_2 and P25- TiO_2 . The photocatalytic activity of TiO_2 obtained by the low temperature and reverse micelle methods during the decomposition of Congo red, Methyl orange, and Direct Red 23 dyes in the presence of H_2O_2 is described. It has been found that the addition of H_2O_2 as an electron acceptor to the reaction mixture increases the activity of photocatalysts due to additional hydroxyl radicals formed by the reductive mechanism. The photocatalytic properties of yellow titanium dioxide consisting of two phases, anatase (46%) and rutile (54%), are presented. It has been confirmed that the addition of H_2O_2 to the system improves the photoactivity of yellow TiO_2 due to the formation of additional hydroxyl radicals. The photocatalytic activity of TiO_2/AgI nanostructures under both visible and UV radiation is described in this study. According to the efficiency of photodegradation of Congo red and Methyl orange dyes, the samples under study are arranged in the following order: $\text{TiO}_2/20\text{AgI} < \text{TiO}_2/30\text{AgI} < \text{TiO}_2/40\text{AgI}$. It is shown that the dye degradation processes are described by a first order kinetic model and for the most active

TiO₂/40AgI sample, the dye degradation rate constants under UV irradiation are 0.410 min⁻¹ (for Congo red) and 0.369 min⁻¹ (for Methyl orange). The present study investigates the influence of hydrogen peroxide on the photocatalytic activity of rutile TiO₂, which is obtained by thermolytic decomposition of a titanium aquacomplex precursor, during the photodegradation of Congo red. The optimal conditions for the photocatalytic degradation of Congo red are as follows: a concentration of 1.5 g/L of rutile photocatalyst and 5 mM H₂O₂, which ensure complete decomposition of the dye with a reaction rate constant of 2.196 min⁻¹. In conclusion, the photocatalytic properties of a series of Fe-doped TiO₂ in the presence of hydrogen peroxide are described. It was found that the highest degradation efficiency of Congo red was demonstrated by the 2%Fe-TiO₂ sample (98.1%), and the dye degradation rate constant was 0.043 min⁻¹. The positive effect of a small concentration (2% wt%) of Fe(III) ions is explained by the effective separation of photogenerated electrons and holes. The highest value of the photodegradation rate constant of Congo red was 0.081 min⁻¹ in the presence of 20 mM H₂O₂ and 2Fe-TiO₂ (1.5 g/L).

Keywords: catalyst, photocatalyst, hydrogen peroxide, dye, antibiotic, water purification, reactor, Congo red, magnetite, hematite, titanium dioxide, Mössbauer spectroscopy, X-ray analysis, electron microscopy, infrared spectroscopy.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті, що індексуються в міжнародних наукометричних базах:

1. **Danyliuk N.V.,** Lapchuk I.V., Kotsyubynsky V.O., Boychuk V.M., Husak V.V. (2023) Effect of Mn²⁺ substitution on catalytic properties of Fe_{3-x}Mn_xO₄ nanoparticles synthesized via co-precipitation method. *Physics and Chemistry of Solid State*, 24(4), 748-760. (Scopus; Q3) (*Особистий внесок здобувача: формулювання завдання, проведення синтезу та експериментів, участь в аналізі та обговоренні результатів, написання статті*).

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.24.4.748-760>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85181575815&origin=resultslist>

ISSN: 17294428

2. Tatarchuk T.R., Shyichuk A.V., **Danyiuk N.V.**, Lapchuk I.V., Masyk W. (2024) Water disinfection using hydrogen peroxide with fixed bed hematite catalyst – kinetic and activity studies. *Environmental Science and Pollution Research*, 31, 26592–26605. (Scopus; Q1) (*Особистий внесок здобувача: проведення експерименту, участь в аналізі та обговоренні результатів, написання статті*).

DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-024-32794-0>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85186861041&origin=resultslist>

ISSN: 09441344

3. **Danyiuk N.V.**, Tatarchuk T.R., Kannan K., Shyichuk A.V. (2021) Optimization of TiO₂-P25 photocatalyst dose and H₂O₂ concentration for advanced photooxidation using the smartphone-based colorimetry. *Water Science & Technology*, 84(2), 469–483. (Scopus; Q2) (*Особистий внесок здобувача: формулювання завдання, проведення експерименту, участь в аналізі та обговоренні результатів, написання статті*).

DOI: <https://doi.org/10.2166/wst.2021.236>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85111894792&origin=resultslist>

ISSN: 02731223

4. Tatarchuk T.R., **Danyiuk N.V.**, Shyichuk A.V., Masyk W., Naushad Mu. (2021). Photocatalytic degradation of dyes using rutile TiO₂ synthesized by reverse micelle and low temperature methods: real-time monitoring of the degradation kinetics. *Journal of Molecular Liquids*, 342, 117407. (Scopus; Q1) (*Особистий внесок здобувача: проведення фотокаталітичних досліджень, участь в обговоренні та графічному представленні результатів, написання статті*).

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117407>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85114491236&origin=resultslist>

ISSN: 01677322

5. Yaemsunthorn K., Tatarchuk T.R., **Danyiuk N.V.**, Shyichuk A.V., Macyk W. (2023). Yellow TiO₂ from titanium peroxo complexes: verification of the visible light activity and a rational enhancement of its photocatalytic efficiency. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(6), 111520. (Scopus; Q1) (Особистий внесок здобувача: проведення фотокаталітичних досліджень, участь в обговоренні та графічному представленні результатів).

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111520>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85178661460&origin=resultlist>

ISSN: 22133437

6. Mironyuk I.F., **Danyiuk N.V.**, Turovska L.V., Mykytyn I.M. (2022). Structural, morphological and photocatalytic properties of TiO₂ obtained by thermolytic decomposition of the [Ti(OH₂)₆]³⁺·3Cl⁻ aquacomplex. *Physics and Chemistry of Solid State*, 23(4), 741-755. (Scopus; Q3) (Особистий внесок здобувача: проведення фотокаталітичних досліджень, участь в обговоренні та графічному представленні результатів, написання статті).

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.23.4.741-755>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85145556730&origin=resultlist>

ISSN: 17294428

7. Mironyuk I.F., **Danyiuk N.V.**, Turovska L.V., Mykytyn I.M., Kotsyubynsky V.O. (2023). Structural, morphological and photocatalytic properties of nanostructured TiO₂/AgI photocatalyst. *Physics and Chemistry of Solid State*, 24(2), 374-384. (Scopus; Q3) (Особистий внесок здобувача: проведення фотокаталітичних досліджень, участь в обговоренні та графічному представленні результатів, написання статті).

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.24.2.374-384>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85165160028&origin=resultlist>

ISSN: 17294428

8. Mironyuk I.F., **Danyliuk N.V.**, Tatarchuk T.R., Mykytyn I.M., Kotsyubynsky V.O. (2021). Photocatalytic degradation of Congo red dye using Fe-doped TiO₂ nanocatalysts. *Physics and Chemistry of Solid State*, 22(4), 697-710. (Scopus; Q3) *(Особистий внесок здобувача: проведення фотокаталітичних досліджень, участь в обговоренні та графічному представленні результатів, написання статті).*

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.22.4.697-710>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85134612864&origin=resultslist>

ISSN: 17294428

Фахові видання України (Категорія Б):

1. **Данилюк Н.В.**, Заторський Р.А., Шийчук А.О., Татарчук Т.Р. (2021) Експрес-метод колориметричного визначення іонів Fe(III) у воді за допомогою смартфона: RGB-аналіз цифрових зображень. *Наукові нотатки*, 72, 18-22. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдання, проведення експерименту, участь в обговоренні та тлумаченні результатів, написання статті).*

DOI: <https://doi.org/10.36910/775.24153966.2021.72.3>

URL: https://eforum.lntu.edu.ua/index.php/naukovi_notatky/article/view/670

2. **Данилюк Н.В.** (2023). Фотокаталітична деградація типових антибіотиків. *Наукові нотатки*, 75, 186-192. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдання, написання статті).*

DOI: <https://doi.org/10.36910/775.24153966.2023.75.31>

URL: https://eforum.lntu.edu.ua/index.php/naukovi_notatky/article/view/1186

Патент на корисну модель:

1. Пат. 152724 (Україна). Спосіб отримання гранульованого каталізатора для дезінфекції води / Татарчук Т.Р., **Данилюк Н.В.**, Шийчук О.В.; заявник Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Данилюк Н.В.; № и 2022 02783, заявл. 04.08.2022; опубл. 05.04.2023. <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1729748/>

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. **Данилюк Н.В.,** Лапчук І.В. (2024, 15 травня). Дослідження токсичності води, очищеної в протічному реакторі з нерухомим шаром. *XXV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії»*, Київ (Україна). С. 79.

URL: <https://conf.chem.knu.ua/arhiv/tezu/2024/all.pdf>

2. **Данилюк Н.В.,** Лапчук І.В., Шийчук О.В., Татарчук Т.Р. (2024, 1 травня). Дезінфекція води в проточному реакторі із гематитним каталізатором. *VIII Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи»*, Житомир (Україна). С. 65.

URL: <http://eprints.zu.edu.ua/39902/1/AZH2024.pdf>

3. **Данилюк Н.В.** (2024, 14-15 березня). Каталітичні властивості наночастинок Mn-заміщеного магнетиту. *I Міжнародна науково-практична інтернет-конференція “Towards a Holistic Understanding: Interdisciplinary Approaches to Tackle Global Challenges and Promotion of Innovative Solutions”*, Дніпро (Україна). С. 110.

URL: <http://www.wayscience.com/wp-content/uploads/2024/03/Conference-Proceedings-March-14-15-2024.pdf>

4. **Данилюк Н.В.,** Татарчук Т.Р. (2023, 22 листопада). Фотокаталізатори на основі біополімерів. *III Всеукраїнська інтернет-конференція молодих вчених «Перспективи хімії в сучасному світі»*, Житомир (Україна). С. 16.

URL: <http://eprints.zu.edu.ua/38332/>

5. **Данилюк Н.В.** (2023, 10 листопада). Методи отримання та застосування наноструктур типу «ядро-оболонка». *VII Міжнародна науково-практична конференція молодих учених, студентів та аспірантів «Актуальні проблеми розвитку природничих та гуманітарних наук»*, Луцьк (Україна). С. 170.

URL: <https://ra.vnu.edu.ua/rada-molodyh-vchenyh/konferentsiya-molodyh-vchenyh/>

6. **Данилюк Н.В.** (2023, 18-19 травня). Фотокаталітичні властивості наноструктурованого фотокаталізатора TiO_2/AgI . *Шоста міжнародна конференція молодих учених «Харківський природничий форум»*, Харків (Україна). С. 420.

URL: <https://dspace.hnpu.edu.ua/server/api/core/bitstreams/909ba3b5-ca28-4195-9abc-4892d466753c/content>

7. **Данилюк Н.В.** (2023, 19 квітня). Фотокаталітичне руйнування антибіотиків: останні досягнення та перспективи. *VII Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи»*, Житомир (Україна). С. 51.

URL: http://eprints.zu.edu.ua/38093/1/azh_2023.pdf

8. **Данилюк Н.В.,** Миронюк І.Ф. (2023, 24-26 квітня). Фотокаталітичні властивості TiO_2 , отриманого термолітичним розкладом аквакомплексу $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+} \cdot 3\text{Cl}^-$. *XV Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2023»*, Харків (Україна). С. 177.

URL: http://chemistry.univer.kharkov.ua/files/-2023_abstracts++.pdf

9. **Данилюк Н.В.,** Татарчук Т.Р. (2023, 22 лютого). Аналіз кінетики фотодеградації барвників на комерційних зразках діоксиду титану з використанням смартфона. *Міжнародна науково-практична конференція «Актуальні проблеми науки, освіти і суспільства: досвід та перспективи»*, Дрогобич (Україна). С. 58.

URL: https://drive.google.com/uc?export=download&confirm=no_antivirus&id=1uxGBLP4Q3YZ7_VX8ai9a4JjllIgE-bFe

10. **Данилюк Н.В.,** Татарчук Т.Р. (2022, 23 листопада). Фотокаталітичне отримання водню. *II Інтернет-конференція молодих вчених «Перспективи хімії в сучасному світі»*, Житомир (Україна). С. 17.

URL: <http://eprints.zu.edu.ua/34718/>

11. **Данилюк Н.В.,** Татарчук Т.Р. (2021, 19-21 травня). Оптимальна концентрація H_2O_2 для процесів глибокого окиснення на фотокаталізаторі TiO_2 .

*XXII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених
«Сучасні проблеми хімії», Київ (Україна). С. 57.*

URL: <https://conf.chem.knu.ua/arhiv/tezu/2021/all.pdf>

ЗМІСТ

Перелік скорочень і умовних позначень.....	21
Вступ.....	22
Розділ 1. Літературний огляд.....	30
1.1. Поглиблене окиснення в процесах каталітичного очищення води: класифікація, механізми та застосування.....	30
1.2. Оксиди Феруму як гетерогенні Фентон-подібні каталізатори: структура та механізм каталітичної дії.....	34
1.2.1. Типовий механізм процесу Фентона.....	34
1.2.2. Механізм активації Фентон-подібних каталізаторів.....	37
1.2.3. Гетерогенні каталізатори Фентона на основі оксидів феруму.....	38
1.3. Оксиди титану(IV) як фотокаталізатори: структура, активність та механізм дії в присутності гідроген пероксиду.....	44
1.4. Проточні реактори для очищення води: типи, переваги та приклади використання.....	53
Розділ 2. Експериментальна частина.....	59
2.1. Реагенти та матеріали.....	59
2.2. Методика синтезу Mn-заміщеного магнетиту.....	59
2.3. Методика приготування гранул гематитного каталізатора та створення проточного реактора.....	60
2.4. Фізико-хімічні методи аналізу оксидних матеріалів.....	60
2.4.1. X-променевий дифракційний аналіз.....	60
2.4.2. Скануюча електронна мікроскопія та енергодисперсійний аналіз...	61
2.4.3. ІЧ-спектроскопія.....	61
2.4.4. Месбауерівська спектроскопія.....	61
2.4.5. Аналіз питомої поверхні методом адсорбції/десорбції азоту.....	62
2.4.6. Оптико-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-OES).....	62
2.5. Методики досліджень каталітичних властивостей гетерогенних Фентон- подібних каталізаторів.....	62

2.5.1. Методика спектрофотометричного визначення окситетрацикліну..	62
2.5.2. Методика спектрофотометричного визначення гідроген пероксиду.....	63
2.5.3. Методика дослідження впливу електромагнітного поля на активність каталізаторів.....	65
2.5.4. Методика дослідження активності зразків $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ в процесі розкладу окситетрацикліну.....	65
2.5.5. Методика визначення утворення гідроксильних радикалів	66
2.5.6. Експерименти щодо інактивації бактерій <i>E. coli</i>	67
2.6. Методики досліджень фотокаталітичних властивостей титаноксидних матеріалів.....	67
2.6.1. Дизайн мікрофотореактора та умови проведення експериментів....	67
2.6.2. Методика реєстрації фотодеградації барвників в режимі реального часу з використанням люксометру.....	69
2.6.3. Циклічні випробування фотокаталітичної активності зразків TiO_2 .	73
2.7. Методика дослідження токсичності очищеної води.....	73
2.8. Математичне моделювання двофакторного експерименту.....	74
Розділ 3. Структура, морфологія та каталітичні властивості наночастинок складу $Fe_{3-x}Mn_xO_4$	76
3.1. X-променеий аналіз наночастинок $Fe_{3-x}Mn_xO_4$	76
3.2. Месбауерівські дослідження наночастинок $Fe_{3-x}Mn_xO_4$	79
3.3. Каталітична активність отриманих зразків під час окиснення окситетрацикліну.....	80
3.3.1. Дослідження швидкості утворення гідроксильних радикалів.....	86
3.4. Каталітична активність синтезованих каталізаторів $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ під час інактивації бактерій.....	88
3.5. Токсикологічні дослідження очищеної води.....	91
Розділ 4. Закономірності розкладу гідроген пероксиду на гематитовому каталізаторі у проточному режимі.....	94
4.1. Склад і морфологія поверхні гематитового каталізатора.....	95

4.2. Ефективність гематитового каталізатора в розкладі гідроген пероксиду..	98
4.3. Стійкість гематитового каталізатора.....	101
Розділ 5. Вплив гідроген пероксиду на фотокаталітичні властивості оксидів титану(IV) у процесах очищення води від органічних поліютантів.....	102
5.1. SMART-аналіз як експрес-метод реєстрації кінетики фотокаталітичних реакцій та оптимізація експерименту шляхом зміни концентрації H_2O_2 та TiO_2	102
5.2. Моніторинг деградації барвників в мікрофотореакторі в режимі реального часу.....	111
5.3. Фотокаталітичні властивості TiO_2 , отриманого низькотемпературним методом.....	115
5.4. Фотокаталітичні властивості TiO_2 , отриманого методом обернених міцел.....	120
5.5. Фотокаталітичні властивості жовтого TiO_2 , отриманого пероксидним методом.....	127
5.6. Фотокаталітичні властивості гетеронаноструктурованого TiO_2/AgI у видимій області спектру світла.....	133
5.6.1. Фотокаталітична деградація Конго червоного.....	133
5.6.2. Фотокаталітична деградація Метилоранжу.....	136
5.6.3. Механізм фотокаталітичного руйнування барвників за допомогою нанокмпозитів TiO_2/AgI	140
5.7. Фотокаталітичні властивості TiO_2 , одержаного термолітичним розкладом аквакомплексу $[Ti(OH)_6]^{3+} \cdot 3Cl^-$	141
5.7.1. Кінетичні закономірності розкладу барвника Конго червоного під впливом гідроген пероксиду.....	142
5.7.2. Математичне моделювання (оптимізація) експерименту.....	147
5.8. Фотокаталітичні властивості Fe-дпованого TiO_2	154
5.8.1. Вплив концентрації іонів феруму(III) на ефективність деградації Конго червоного.....	155

5.8.2. Вплив концентрації H_2O_2 на ефективність деградації Конго червоного.....	158
Висновки.....	161
Список використаних джерел.....	164
Додатки.....	190

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АФК – активні форми кисню

УФ – ультрафіолетове випромінювання

E. coli – *Escherichia coli*

СМК – сульфаметоксазол

ТЦ – тетрациклін

РБ – Родамін Б

ФК – фотокаталізатор

ЦИС – циліндроспермопсин

МС – Метиленовий синій

КЧ – Конго червоний

МО – Метилоранж

DR23 – Direct Red 23

ОТЦ – окситетрациклін

МЧ – Метилловий червоний

ICP-OES – оптико-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою

ОФД – о-фенілендіамін

ДАФН – 2,3 діамінофеназин

D. magna – *Daphnia magna*

РДМ – розмірно-деформаційний метод

ЕМН – електромагнітний нагрів

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія

ІЧ – Інфрачервона спектроскопія

ЕДС – енергодисперсійний аналіз

LT-TiO₂ – фотокаталізатор отриманий низькотемпературним методом

P25-TiO₂ – комерційний Aeroxide P25

RM-TiO₂ – фотокаталізатор отриманий методом обернених міцел

МЗ – малахітовий зелений

ВСТУП

Актуальність теми. Процеси поглибленого окиснення є важливими, перспективними, ефективними та екологічно чистими методами очищення води від стійких органічних забруднювачів. Як правило, процеси поглибленого окиснення ґрунтуються на генерації потужного окисника, такого як гідроксильний радикал ($\cdot\text{OH}$), і повній мінералізації органічних токсикантів. Радикали $\cdot\text{OH}$ мають високий окисно-відновний потенціал (2,8 В) і високі константи швидкості реакцій з органічними молекулами ($10^6\div 10^9$ моль $^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$). Джерелом радикалів може виступати гідроген пероксид, розклад якого прискорюється за участі каталізатора, наприклад у Фентон-процесах. Проте недоліками Фентон-процесів є застосування кислого середовища (рН 2,5-3,5), незворотні втрати каталізатора і необхідність усунування залізовмісного мулу. Тому каталітичний розклад H_2O_2 перспективно проводити в присутності гетерогенних каталізаторів, які мають ряд суттєвих переваг: діють майже без втрат та довго зберігають активність. В цьому плані багато уваги приділено як природним, так і синтезованим твердим матеріалам на основі феруму, мангану та кобальту. Багато з цих матеріалів мають помірну каталітичну активність, що зумовлює пошук методів їх активації. Більше того, перспективним та ефективним методом очищення води є фотокаталіз із застосуванням оксидів титану. При цьому відомо, що ширина забороненої зони рутильної поліморфної модифікації менша (приблизно 3,0 еВ), ніж ширина забороненої зони анатазної модифікації (приблизно 3,2 еВ). Тому застосування рутилу дозволяє краще використовувати сонячне світло, і до того ж рутил демонструє набагато сильніші фотовідновні властивості та стабільність, порівняно з анатазом. При додаванні гідроген пероксиду на рутилі ефективніше утворюються гідроксильні радикали, і, як результат, загальна швидкість реакції фотодеградації значно збільшується. Вищенаведене і зумовило актуальність дисертаційної роботи, в якій запропоновано способи підвищення ефективності недорогих та біосумісних каталізаторів та фотокаталізаторів шляхом додавання

гідроген пероксиду як ефективного джерела гідроксильних радикалів. Крім того, на сьогодні важливо розробити методи підготовки каталізаторів для застосування в промислових масштабах, а також вирішити проблеми, пов'язані з конструкцією реакторів, щоб забезпечити високу ефективність масопереносу забруднювачів до поверхні каталізатора і їх деградацію. Тому в дисертації запропоновано також застосування міні- та мікро-фотореакторів для вивчення активності каталізаторів з можливістю моніторингу процесів в режимі реального часу.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась відповідно до науково-дослідних робіт, які фінансувалися Міністерством освіти і науки України: “Нові фотокаталітичні системи на основі гетеронаноструктурованого діоксиду титану” (№ держреєстрації 0120U102035) (2020-2022); Українсько-польський двосторонній проект “Фотокаталітичні гібридні системи для очищення води” (№ держреєстрації 0120U104158) (2020-2021) (Міністерство освіти і науки України та Narodowa Agencja Wymiany Akademickiej (NAWA)); “Інженерія металоксидних каталізаторів з функцією регулювання активності для гідроксорадикальної дезінфекції води” (№ держреєстрації 0121U109476) (2021-2023); “Каталітичний реактор з оптимізованим профілем активності для пероксидно-радикальної дезінфекції води” (№ держреєстрації 0124U000479) (2024-2026). Здобувач брав участь у виконанні зазначених науково-дослідних робіт як виконавець на посаді молодшого наукового співробітника.

Мета і завдання дослідження. Метою даної роботи було дослідити каталітичну активність оксидів Феруму та Титану (IV) під час очищення води від органічних токсикантів в присутності гідроген пероксиду. Для цього було поставлено наступні завдання:

– синтезувати серію каталізаторів $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ ($x = 0.0; 0.02; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.25$) методом співосадження, дослідити структурно-морфологічні і каталітичні властивості отриманих матеріалів в процесах очищення води, а

також дослідити рівень токсичності очищеної води з використанням рачкоподібних організмів *Daphnia magna*;

- розробити метод підготовки гранул гематитового каталізатора, дослідити їх морфологію, фазовий склад, стабільність, та створити проточний реактор з нерухомим шаром для ефективного каталітичного розкладу H_2O_2 за різних умов;

- створити мікрореактор періодичної дії для моніторингу фотокаталітичних реакцій за допомогою смартфона та оптимізувати фотодеградацію барвника DR23 в присутності P25- TiO_2 та H_2O_2 ;

- розробити методику моніторингу фотокаталітичної деградації барвників в режимі реального часу для тестування активності фотокаталізаторів;

- дослідити фотокаталітичні властивості титаноксидних матеріалів (рутильних модифікацій TiO_2 та жовтого TiO_2) в процесах деградації модельних органічних барвників у присутності/відсутності гідроген пероксиду;

- дослідити фотокаталітичні властивості TiO_2 , отриманого в результаті термолітичного розкладу розчину титанового аквакомплексного прекурсорю, в процесах фотодеградації модельних барвників в присутності H_2O_2 ;

- дослідити фотокаталітичні властивості наноструктурованих фотокаталізаторів TiO_2/AgI під впливом УФ- та видимого випромінювання;

- дослідити вплив іонів Fe(III) на ефективність Fe -допованих зразків TiO_2 у процесі деградації барвника, описати ймовірний механізм утворення вільних радикалів в присутності H_2O_2 .

Об'єкт дослідження – гетерогенні Фентон-подібні каталізатори ($\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$, Fe_2O_3) та фотокаталізатори ($\text{TiO}_2(\text{P25})$, $\text{TiO}_2(\text{рутил})$, $\text{TiO}_2(\text{анатаз+рутил})$, TiO_2/AgI , $(\text{Ti,Fe})\text{O}_2$).

Предмет дослідження – каталітична активність оксидів Феруму та Титану (IV) під час деградації органічних забруднювачів в присутності гідроген пероксиду.

Методи дослідження: Для дослідження структурних та морфологічних характеристик використовували X-променеви́й аналіз, скануючу електронну мікроскопію, енергодисперсійний аналіз, ІЧ- та Месбауерівську спектроскопію. Аналіз питомої поверхні та розподіл пор за розмірами визначали методом адсорбції/десорбції азоту. Вміст іонів феруму в очищеній воді визначали методом оптико-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-OES). Початкову і залишкову концентрацію органічних барвників, антибіотиків та H_2O_2 визначали методом УФ-спектрофотометрії. Вплив електромагнітного поля на активність каталізаторів перевіряли за допомогою індукційної котушки з водяним охолодженням (Частота 100 кГц, напруга 31,4 В, сила струму 7,86 А).

Наукова новизна одержаних результатів

Серед положень, які є новими і здійснюють безпосередній вклад в розвиток загальних принципів отримання матеріалів та їх застосування для очищення води від забруднювачів навколишнього середовища можна виділити наступні:

- вперше встановлено кореляцію між розмірами кристалітів наночастинок Mn-заміщеного магнетиту та константою швидкості каталітичної реакції, досліджено вплив електромагнітного поля на зростання каталітичної активності, зумовлене локальним нагрівом наночастинок, прискореним перенесенням електронів на поверхні каталізатора та підвищенням ефективності утворення радикалів;

- вперше показано, що початкове заміщення іонів Феруму на Манган у зразках $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ підвищує активність каталізатора в деградації окситетрацикліну та інактивації бактерій *E. coli* в присутності гідроген пероксиду, зокрема, найвищу каталітичну активність у деструкції окситетрацикліну продемонстрував зразок $\text{Fe}_{2,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_4$, тоді як каталізатори $\text{Fe}_{2,98}\text{Mn}_{0,02}\text{O}_4$ та $\text{Fe}_{2,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_4$ зменшили кількість бактерій *E. coli* на 6-log в присутності H_2O_2 та електромагнітного нагрівання;

- вперше досліджено каталітичну активність гранул гематитового каталізатора в процесі розкладання гідроген пероксиду у протічному реакторі і

показано, що гематит розкладає сталу кількість гідроген пероксиду незалежно від його початкової концентрації, а процес розкладу 2 мМ H_2O_2 описується кінетичною моделлю реакції першого порядку з константою швидкості $0,0167 \text{ хв}^{-1}$;

– розроблено експрес-методику аналізу швидкості фотокаталітичної деградації барвників за допомогою смартфона (методика базується на оцінці вмісту барвників по аналізу компонентів R, G та B кольору реакційної суміші) та люксометру (методика базується на реєстрації інтенсивності відбитого світла реакційною сумішшю, з наступним визначенням вмісту барвників);

– встановлено, що додавання H_2O_2 , як акцептора електронів, до реакційної суміші підвищує фотокаталітичну активність жовтого TiO_2 та рутильного TiO_2 , отриманого термолітичним розкладом титанового аквакомплексного прекурсорю, завдяки додатковим гідроксильним радикалам, що утворюються за відновним механізмом;

– вперше досліджено, що процеси фотокаталітичної деструкції барвників на фотокаталізаторах TiO_2/AgI описуються кінетичною моделлю першого порядку, а константи швидкості фотодеградації барвників для найактивнішого зразка $\text{TiO}_2/40\text{AgI}$ дорівнюють $0,410 \text{ хв}^{-1}$ (для Конго червоного) та $0,369 \text{ хв}^{-1}$ (для метилоранжу) ;

– встановлено оптимальні параметри фотокаталітичної деструкції барвника Конго Червоного на рутильному фотокаталізаторі, отриманому термолітичним розкладом титанового аквакомплексного прекурсорю, та показано, що константа швидкості реакції складає $2,196 \text{ хв}^{-1}$;

– встановлено, що низький вміст (2% мас.) іонів Fe(III) в анатазі підвищує його фотокаталітичну активність в процесі деструкції барвника Конго червоного в присутності H_2O_2 , що пояснюється ефективним розділенням фотогенерованих електронів і дірок.

Практичне значення отриманих результатів. Оксидні каталізатори можуть використовуватись для швидкої деградації органічних речовин у промислових системах очищення стічних вод. Отримані результати показують,

як за допомогою невеликої кількості бюджетного H_2O_2 , можна покращити ефективність каталітичних процесів у декілька разів. Проточний реактор з нерухомим гематитовим шаром може стати основою ефективної технології очищення води для децентралізованих систем водопостачання. У великих системах водопостачання пероксидна технологія може стати складовою частиною комплексної системи очищення води з використанням гідроген пероксиду і УФ-опромінення. Метод моніторингу кінетики деградації забарвлених речовин з використанням люксметру може бути використаний для масового тестування фотокаталізаторів в режимі реального часу.

Особистий внесок здобувача. У дисертаційній роботі здобувачем особисто виконано експериментальні дослідження каталітичної активності оксидів Феруму та Титану (IV) в присутності гідроген пероксиду. Здобувачем здійснено аналіз кінетичних параметрів процесів окиснення, досліджено механізми взаємодії каталізаторів із гідроген пероксидом, встановлено вплив ключових факторів (концентрації H_2O_2 , концентрація фотокаталізатора, УФ-, видиме опромінення) на ефективність очищення води. Постановка завдань, планування експериментів, обговорення та інтерпретація отриманих результатів проведені спільно з науковим керівником к.х.н., доценткою Татарчук Т.Р. (Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника). X-променевий аналіз та месбауерівська спектроскопія проведені спільно з д.ф-м.н. професором Коцюбинським В.О. (Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника). Створення мікрофотореактора періодичної дії та проточного реактора з нерухомим шаром проведено спільно з д.х.н. професором Шийчуком О.В. (Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника). Структурно-морфологічні та фотокаталітичні властивості жовтого TiO_2 та TiO_2 , отриманих низькотемпературним методом та методом обернених міцел, досліджено спільно із професором Войчехом Мацикем із Ягеллонського університету (м. Краків, Республіка Польща). Аналіз токсичності очищеної води за допомогою рачкоподібних організмів *Daphnia magna* проведено спільно з к.б.н. доцентом

Гусаком В.В. (Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника). Дослідні зразки: рутил синтезований термолітичним розкладом титанового аквакомплексного прекурсор, наногетероструктури TiO_2/AgI та Fe-доповані TiO_2 , отримано від наукової групи д.х.н. професора Миронюка І.Ф. (Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника). Основні теоретичні положення, експериментальні результати та висновки сформульовані автором самостійно. Одержані результати апробовані на наукових конференціях, опубліковані у закордонних виданнях і можуть бути використані для подальшого впровадження в освітній процес та ефективні технології очищення води.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на Всеукраїнських та Міжнародних наукових конференціях: XXV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії» (м. Київ, 15 травня 2024 р.), VIII Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (м. Житомир, 1 травня 2024 р.), I Міжнародна науково-практична інтернет-конференція “Towards a Holistic Understanding: Interdisciplinary Approaches to Tackle Global Challenges and Promotion of Innovative Solutions” (м. Дніпро, 14-15 березня 2024 р.), III Всеукраїнська інтернет-конференція молодих вчених «Перспективи хімії в сучасному світі» (м. Житомир, 22 листопада 2023 р.), VII Міжнародна науково-практична конференція молодих учених, студентів та аспірантів «Актуальні проблеми розвитку природничих та гуманітарних наук» (м. Луцьк, 10 листопада 2023 р.), Шоста міжнародна конференція молодих учених «Харківський природничий форум» (м. Харків, 18-19 травня 2023 р.), VII Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (м. Житомир, 19 квітня 2023 р.), XV Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів “Хімічні Каразінські читання – 2023” (м. Харків, 24-26 квітня 2023 р.), Міжнародна науково-практична конференція «Актуальні проблеми науки, освіти і суспільства: досвід та перспективи» (м. Дрогобич, 22 лютого 2023 р.), II

Інтернет-конференція молодих вчених «Перспективи хімії в сучасному світі» (м. Житомир, 23 листопада 2022 р.), XXII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії» (м. Київ, 19-21 травня 2021 р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 10 статей (з них 8 статей входять до наукометричних баз даних Scopus та Web of Science (квартилі Q1-Q3), 2 статті – у фахових журналах України). Отримано 1 патент України на корисну модель та опубліковано 11 тез доповідей на конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Робота складається із вступу, п'яти розділів, висновків, переліку використаних джерел і додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи складає 195 сторінок, основний зміст представлений на 134 сторінках, містить 88 рисунків, 70 формул, 27 таблиць, 204 бібліографічних посилань.

Розділ 1. Літературний огляд

1.1. Поглиблене окиснення в процесах каталітичного очищення води: класифікація, механізми та застосування

Процеси поглибленого окиснення є зростаючою галуззю досліджень з великою кількістю різноманітних варіантів технологічних процесів і матеріалів. Процес поглибленого окиснення - це перспективна технологія, яка передбачає вивільнення активних форм кисню (АФК) для деградації органічних забруднювачів та спрямована на їх повну мінералізацію до нешкідливих кінцевих продуктів [1]. Активні форми кисню - це вільні радикали, які мають щонайменше один неспарений електрон, який відповідає за процес окиснення (наприклад, супероксидний аніон-радикал ($O_2^{\bullet-}$), пероксидний радикал (RO_2^{\bullet}), гідроксильний радикал ($\bullet OH$), пероксид-іон (O_2^{-2}), синглетний кисень ($1O_2$), гідроксид-іон (OH^-), сульфатний радикал ($SO_4^{\bullet-}$) та карбонатний радикал ($CO_3^{\bullet-}$).

Процес поглибленого окиснення вперше був розроблений Глейзом для очищення стічних вод у 1987 році і базувався на генерації сильного окисника, гідроксильного радикалу ($\bullet OH$), для деградації органічних забруднюючих речовин [2]. Вони використовуються замість інших процесів окиснення, таких як окиснення за допомогою $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ та $Na_2S_2O_8$. Дані окисники частково руйнують забруднювачі, і ці частково окиснені сполуки можуть слугувати вторинним джерелом забруднення. Застосування ж процесу поглибленого окиснення призводить до повного окиснення забруднювачів з утворенням нешкідливих неорганічних сполук CO_2 та H_2O .

Процес поглибленого окиснення є найкращим серед інших методів очищення води, оскільки він безпечний для навколишнього середовища, і не переносить забруднюючі речовини з однієї фази в іншу, а також не утворює небезпечний осад під час руйнування забруднюючих речовин. Найчастіше окисниками виступають озон (O_3) і гідроксильний радикал ($\bullet OH$), який має дуже високий окисно-відновний потенціал (2,8 В) (Таблиця 1.1). З табл. 1.1 можна

зробити висновок, що після фтору гідроксильний радикал має найвищий окисно-відновний потенціал в порівнянні з іншими активними формами кисню, тому саме його концентрація впливає на ефективність розкладу поллютантів [3].

Таблиця 1.1.

Окисно-відновний потенціал різних окисників.

Види окисників	Окисно-відновний потенціал (E° (В))
Фтор (F ₂)	3,03
Гідроксильний радикал (•ОН)	2,80
Синглетний кисень (¹ O ₂)	2,42
Озон (O ₃)	2,07
Пероксид водню (H ₂ O ₂)	1,78
Гідропероксидний радикал (•OOH)	1,70

Окрім високого окисно-відновного потенціалу, гідроксильний радикал (•ОН) має ряд переваг, що робить його одним із найкращих реагентів для використання в поглиблених процесах окиснення: неселективний і може реагувати майже з усіма органічними забруднювачами; реакційноздатний, що робить його більш швидким у порівнянні з іншими АФК; легко генерується різними методами, що робить процес поглибленого окиснення універсальною технологією для різних забруднювачів; нешкідливий та екологічно чистий окисник, який може повністю розкласти органічні забруднювачі не утворюючи токсичні продукти [4].

Процес поглибленого окиснення складається з декількох етапів. На першому етапі в результаті реакції окиснення утворюються активні форми кисню з високим окисно-відновним потенціалом [5]. Утворення окисника може відбуватися або за допомогою хімічних реакцій, або за допомогою каталізатора, або за допомогою прикладеної енергії (наприклад, ультрафіолетового світла, електричної енергії або ультразвуку [6]). Потім утворений радикал (наприклад O₂^{•-}, RO₂^{•-}, •ОН, SO₄^{•-}) реагує із забруднювачами та утворює проміжні продукти.

Хімічні реакції для кожного радикалу суттєво відрізняються. Наприклад, реакції гідроксильного радикалу ($\cdot\text{OH}$) з органічними сполуками можуть відбуватися трьома шляхами: (1) відщепленням водню від С-Н, N-Н або ОН груп; (2) через процес радикал-радикальної взаємодії, наприклад, додавання молекулярного кисню, що призводить до утворення пероксильного радикалу; (3) шляхом прямого перенесення електронів з утворенням окиснених проміжних продуктів.

Різноманітні хімічні реакції призводять до різної швидкості та ефективності деградації поллютантів. Окиснені проміжні продукти утворюють біорозкладні сполуки, які піддаються мінералізації і перетворюються на стабільні неорганічні речовини, такі як вода, вуглекислий газ і неорганічні солі. Неорганічні солі можна додатково видаляти фізичними (фільтрація, відстоювання), хімічними (хімічне осадження, іонний обмін) та біологічними методами (анаеробне зброджування, активний мул) (Рис. 1.1). У випадку ароматичних сполук, реакція починається з гідроксилювання бензенового кільця, а потім подальшою атакою активними формами кисню (такими як $\text{O}_2^{\bullet-}$, RO_2^{\bullet} , $\cdot\text{OH}$, O_2^{-2} , тощо). АФК зумовлюють утворення відкритих структур, які розкладаються на низькомолекулярні органічні кислоти і повністю мінералізуються на вуглекислий газ, воду і нетоксичні неорганічні солі [7].

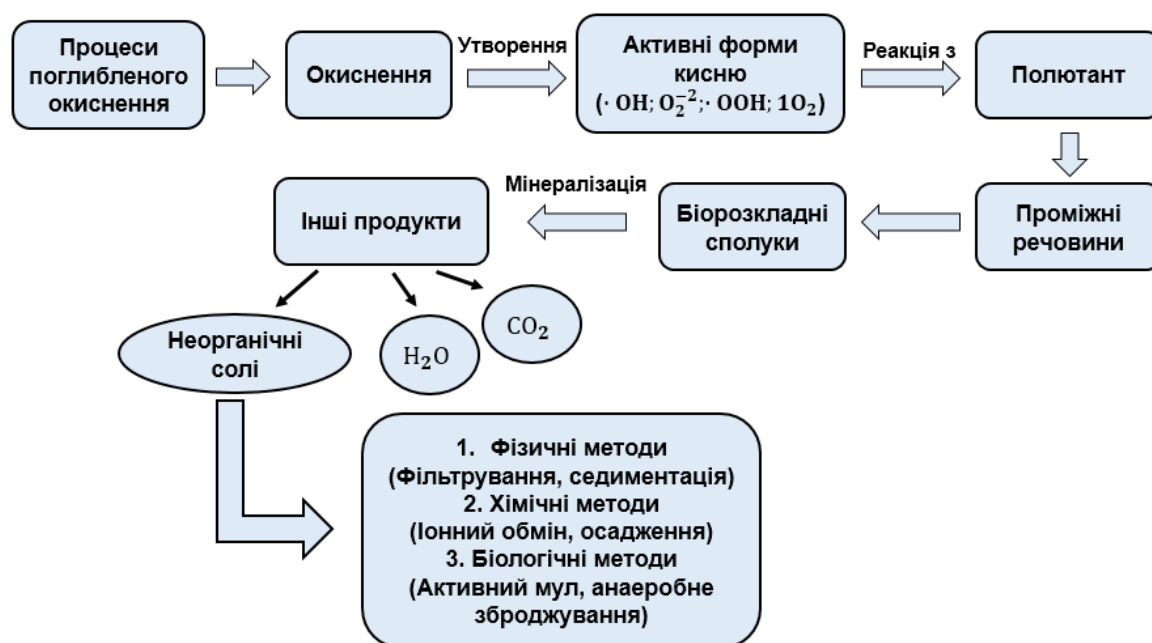


Рис. 1.1 – Механізм проходження процесів поглибленого окиснення.

Процеси поглибленого окиснення є високоефективними технологіями очищення стічних вод, що містять токсичні органічні забруднювачі [8–10]. Останні два десятиліття відзначилися великою кількістю публікацій, присвячених вивченню механізмів і застосуванню під час очищення води, що свідчить про великий зростаючий інтерес до цих методів з теоретичної, екологічної та економічної точок зору.

Процеси поглибленого окиснення поділяють на: хімічні, засновані на реакції Фентона та пероксидації, фотохімічні, а саме фотоліз H_2O_2 і O_3 , фото-фентонний процес ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{УФ}$) і гетерогенний фотокаталіз ($\text{TiO}_2/\text{УФ}$) [11]. Хімічні процеси поглибленого окиснення, включаючи реагент Фентона, часто використовують для очищення стічних вод, знебарвлення стічних вод від текстильного виробництва і руйнування різних токсичних органічних сполук, таких як ароматичні вуглеводні, галогеналкени і галогеналкани. Фотохімічні технології, як правило, прості, відносно недорогі і більш ефективні, ніж класичні хімічні процеси поглибленого окиснення.

Як вже було згадано, існують чотири основні типи фотохімічних процесів поглибленого окиснення, а саме фотоліз H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФ}$), фотоліз O_3 ($\text{O}_3/\text{УФ}$), фото-фентоновий процес ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{УФ}$) та гетерогенний фотокаталіз ($\text{TiO}_2/\text{УФ}$), які застосовують для деградації та мінералізації органічних забруднювачів у воді. Серед цих фотохімічних процесів, а саме фото-фентоновий процес і гетерогенний фотокаталіз, у більшості випадків мають кращу ефективність, ніж фотоліз H_2O_2 і O_3 . Фото-фентоновий процес під впливом сонячних променів, є досить цікавим з точки зору зменшення споживання енергії, що є альтернативою класичному фото-фентоновому процесу [12]. Він використовується для видалення різних органічних сполук, присутніх у забруднених водах, деградації гербіцидів та очищенні стічних вод.

Натомість, гетерогенний фотокаталіз, який в основному базується на використанні напівпровідникового діоксиду титану ($\text{TiO}_2/\text{УФ}$), в останнє десятиліття набув значного розвитку. Діоксид титану є матеріалом, близьким до ідеального фотокаталізатора в декількох важливих аспектах: хімічно

стабільний, біологічно інертний, дуже простий у виробництві, недорогий, активний з точки зору фотокаталізу і володіє енергетичною щільною, подібною до енергетичної щільності сонячних фотонів. Тому численні застосування TiO_2 , під час очищення води дозволяють окиснювати токсичні речовини, а також руйнувати структуру багатьох органічних забруднювачів. Фотокаталітичні методи, мають потенціал для знезараження стічних вод, що містять велику кількість різноманітних органічних забруднювачів, в широкому діапазоні експериментальних умов [13]. Більшість з них можуть бути застосовані для руйнування забруднювачів і здатні повністю мінералізувати очищені розчини.

Загалом, описані вище процеси поглибленого окиснення, є економічно вигідними, екологічно чистими, технічно ефективними і все частіше розглядаються як перспективні методи очистки води. Проте ці технології ще не є достатньо вивченими, щоб застосовуватися у промисловому масштабі [3].

1.2. Оксиди Феруму як гетерогенні Фентон-подібні каталізатори: структура та механізм каталітичної дії

1.2.1. Типовий механізм процесу Фентона

Один із найстаріших методів поглибленого окиснення, був розроблений Фентоном ще в 1894 році. Пізніше, у 1930 році, Хабер і Вейс показали, що процес розкладу відбувається за складною ланцюговою реакцією [2]. Процес Фентона включає в себе реакцію гідроген пероксиду з іонами феруму в кислому середовищі з утворенням гідроксильних радикалів, які розкладають органічні забруднювачі [14]. Реакція Фентона починається з окиснення іону феруму Fe^{2+} до іону Fe^{3+} у присутності гідроген пероксиду, який діє як окисник [7]:



Іон Fe^{3+} відновлюється назад в іон Fe^{2+} в присутності іншої молекули гідроген пероксиду. Це призводить до утворення гідропероксильного радикалу і протона (H^+), як побічного продукту реакції (Рівняння (1.2)).



Таким чином, іон Fe^{2+} швидко регенерується, оскільки гідропероксильний радикал має меншу окисну здатність, ніж гідроксильний радикал.



Гідроксильні радикали $\cdot\text{OH}$ утворюються з рівняння 1.1 через механізм перенесення електронів. Однак утворений $\cdot\text{OH}$ може бути видалений будь-яким із реагентів, як показано в рівняннях 1.3 і 1.4. Тому, оптимальне молярне співвідношення іонів феруму до гідроген пероксиду необхідно експериментально визначити для мінімізації небажаного вимивання феруму. Хоча рівняння 1.2 вказує на те, що утворений Fe^{3+} з рівняння 1.1 можна відновити до Fe^{2+} , однак він не може бути каталізатором у системі Фентона. Отже, Fe^{3+} утворює залізний шлам за типових умов очищення води та стічних вод. Осад потрібно окремо утилізувати, що збільшує складність очищення та експлуатаційні витрати. Слід зазначити, що утворення гідроксильних радикалів під час реакції Фентона є найбільш ефективним лише при кислому рН. Як наслідок, застосування реакції Фентона для очищення стічних вод обмежене [15].

На основі класичної схеми обробки Фентона запропоновано три модифіковані процеси Фентона: Фентон-подібні процеси, фото-Фентонівські

процеси [16] та електро-Фентонівські процеси. У Фентон-подібному процесі, Fe^{2+} заміщується іоном Fe^{3+} , а саме реакції ініціюються з рівняння 1.2, а не з рівняння 1.1, як у традиційному методі Фентона. Деякі побічні реакції також мають місце. Два вільних радикали утворюються, коли молекули гідроген пероксиду піддаються диспропорціонуванню в реакції Фентона:



Можна зазначити, що гідроксид-іони та протони також утворюються як побічні продукти, які об'єднуються, утворюючи молекули води. Утворений гідроксильний радикал далі реагує із забруднювачами та розкладає їх на нетоксичні кінцеві продукти.

До переваг використання реакції Фентона відносять: (1) просте виконання експериментів; (2) відсутність прикладання додаткової енергії; (3) не вимагає спеціального обладнання. Проте існують певні недоліки цього процесу. До них належать: (1) висока вартість і ризику, пов'язані зі зберіганням і транспортуванням H_2O_2 ; (2) підкислення середовища до рН приблизно 3 перед дезактивацією; (3) нейтралізація обробленого розчину; (4) накопичення залізного шламу, який потребує видалення після обробки та (5) проблеми для ефективної мінералізації через утворення комплексів Fe(III) з карбоновими кислотами. Утворення залізного шламу можна мінімізувати шляхом застосування твердих ферумвмісних каталізаторів, оксиду алюмінію, цеолітів, модифікованих залізом глин, які можна легко відокремити від очищеної води [17].

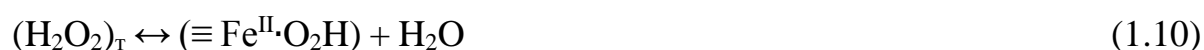
Ефективність реакції Фентона залежить від різних факторів, таких як температура, рН середовища, концентрація каталізатора та кількість H_2O_2 . Оптимальне молярне співвідношення іонів феруму до гідроген пероксиду визначають експериментальним шляхом [18]. Гетерогенні каталізатори на основі заліза допомагають уникнути проблем із утворенням осаду, а обсяг потрібного

гідроген пероксиду можна контролювати шляхом оптимізації його концентрації [19].

В роботі [20] використано три типи оксидів заліза - нано- та субмікро-структурований магнетит, наноструктурований магеміт для руйнування водного розчину парацетамолу 100 мг/л при кислому рН (2,6). Для кожного каталізатора оцінювали ефективність руйнування та мінералізації парацетамолу, а також стабільність каталізатора при рециркуляції. В оптимальних умовах (вдвічі більша стехіометрична кількість H_2O_2 , температура 60 °С, концентрація каталізатора 6 г/л), парацетамол повністю розкладався протягом 5 годин. Усі оксиди заліза продемонстрували низьке вилуговування заліза (<1%) і стабільну каталітичну активність після першого циклу руйнування парацетамолу.

1.2.2. Механізм активації Фентон-подібних каталізаторів

Сполуки на основі заліза (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CoFe_2O_4) розглядаються як найкращі гетерогенні каталізатори Фентона через їх невелику вартість, низький рівень токсичності, високу каталітичну активність і прості методи регенерації. Гетерогенні процеси Фентона можуть генерувати $\cdot\text{OH}$ двома способами. Або це гетерогенний каталітичний механізм, або гомогенна реакція Фентона, що відбувається за рахунок вилуговування іонів феруму з гетерогенного каталізатора. В 1998 році було запропоновано механізм гетерогенного каталітичного розкладу H_2O_2 шляхом вивчення реакцій H_2O_2 на поверхні твердого каталізатора на основі оксиду феруму (гетиту) [21]:



У запропонованому механізмі символ $\equiv \text{Fe}^{\text{III}}$ позначає ферум, який присутній на поверхні гетерогенного каталізатора. Взаємодія H_2O_2 на поверхні гетиту ($\equiv \text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$) утворює комплекс $(\text{H}_2\text{O}_2)_\text{T}$ (Рівняння 1.9). Перенесення заряду від ліганду до металу призводить до утворення комплексу перехідного стану ($\equiv \text{Fe}^{\text{II}}\cdot\text{O}_2\text{H}$) (Рівняння 1.10). Згодом комплекс дисоціює з утворенням гідропероксильного радикалу (Рівняння 1.11), а потім у присутності $\equiv \text{Fe}^{\text{II}}$ і H_2O_2 генерується $\cdot\text{OH}$ (Рівняння 1.12). Механізм відображає рециклізацію $\text{Fe}(\text{III})$ і $\text{Fe}(\text{II})$ на поверхні, тому гетит розглядається як гетерогенний каталізатор.

1.2.3. Гетерогенні каталізатори Фентона на основі оксидів феруму

Оксиди феруму, як правило, вважаються біорозкладними, нетоксичними та екологічно чистими матеріалами. Відомо, що фізичні властивості отриманих матеріалів залежать від їхньої питомої поверхні, розміру частинок, морфології, які сильно варіюються в залежності від методу синтезу [22]. Серед популярних методів синтезу матеріалів на основі феруму є: сольвотермальний та гідротермальний методи, мікроемульсійний та золь-гель методи, «зелений» [23] та метод співосадження.

Ефективним методом прискорення розкладу H_2O_2 до гідроксильних радикалів є використання активного каталізатора. Оксиди феруму можуть діяти як гетерогенні каталізатори в Фентон-подібних реакціях. В оксидних матеріалах іони феруму є частиною кристалічної структури. Ця особливість підвищує стійкість каталізатора до розкладу H_2O_2 , і, таким чином, вимивання іонів феруму з каталізатора зменшується. Магнетит [24], феригідрит [25], гематит [26], гетит [27], швертманіт [28], лепідокрокіт [29] і магеміт [30] - це класи ферумвмісних мінералів, що використовуються як гетерогенні каталізатори Фентона. Феритам надають перевагу, як гетерогенним каталізаторам Фентона, завдяки високим магнітним властивостям [31].

Серед багатьох сполук феруму, які каталізують розклад гідроген пероксиду, гетерогенні каталізатори є ефективними для практичного

використання завдяки можливості повторного застосування [32, 33]. Зокрема, оксиди феруму стійкі до корозії та не вилуговують іони феруму в очищену воду [34]. Прикладом є мікрометровий гетит (α -FeOOH), розподілений на поверхні активованого вугілля [35]. Цей каталізатор забезпечує інактивацію кишкової палички до $4,5 \log$ і зберігає її активність протягом тривалого часу. При нейтральному рН кількість вилуженого заліза становить лише 0,29 мг/л. Натомість, гематит - це природний мінерал Fe_2O_3 , добре відомий високими каталітичними властивостями при розкладі H_2O_2 [36–38]. Серед оксидів феруму, саме гематит і гетит забезпечують найвищу конверсію H_2O_2 на гідроксильні радикали порівняно з магнетитом, маггемітом, ферригідритом і фероксигітом [39]. Гематит зберігає каталітичну активність протягом тривалого часу і не вимагає коригування рН [40]. Каталітичний розклад H_2O_2 включає циклічну зміну ступеня окиснення іонів Fe^{2+}/Fe^{3+} в поєднанні з перенесенням електрона на молекулу гідроген пероксиду [33, 41–46].

Найзручніше каталітичний розклад гідроген пероксиду проводити в проточному режимі. В літературі [47–50] повідомляють, що каталітичні реактори з нерухомим шаром є ефективними методами розкладу органічних забруднювачів та інактивації бактерій. Поряд з каталітичним утворенням гідроксильних радикалів поверхня гематиту має вроджені антимікробні властивості [34, 51–58]. Повідомлялося, що наноккомпозит α - Fe_2O_3 і Co_3O_4 мають синергетичну бактерицидну дію проти *E. coli*, *B. subtilis*, *S. aureus* і *S. Typhi* [59]. Тому гематит використовувався в даній роботі як один із гетерогенних каталізаторів Фентона.

Цікавим для дослідження гетерогенним каталізатором є магнетит (Fe_3O_4). Магнетит, як гетерогенний каталізатор Фентона може бути активним лише в присутності H_2O_2 [60]. Вплив концентрації H_2O_2 описано, змінюючи початкову концентрацію від 20 мМ до 60 мМ. Кінетична константа деградації барвника зростала від $0,026 \text{ хв}^{-1}$ до $0,044 \text{ хв}^{-1}$ зі збільшенням концентрації H_2O_2 від 20 мМ до 30 мМ. Швидкість деградації Кислотно-червоного G дещо знижувалася зі збільшенням концентрації H_2O_2 до 45 мМ, що пов'язано з тим, що пероксид

водню у високій концентрації може реагувати з $\cdot\text{OH}$ з утворенням H_2O і O_2 (Рівняння (1.13), (1.14)), зменшуючи розклад барвника. Коли концентрація H_2O_2 досягає 60 мМ (87%), швидкість деградації Кислотно-червоного G була навіть нижчою, ніж при концентрації 20 мМ (90%).



Наночастинки магнетиту (Fe_3O_4) були успішно синтезовані з використанням цетилтриметиламоній броміду та використані в якості каталізаторів розкладу H_2O_2 [61]. Каталітичну активність отриманого магнетиту було протестовано в реакторі періодичної дії. Завдяки сприятливим окисно-відновним властивостям і малому розміру кристалітів (14,41 нм) наночастинки магнетиту мають високу каталітичну активність у розкладі H_2O_2 . Ступінь розкладу H_2O_2 становив 77,41% за 120 хв. Проте, використання реактора періодичної дії має низку недоліків, зокрема складність масштабування та впровадження даного методу очищення води в промислових масштабах. Це довгий процес, який вимагає правильного підбору методу підготовки каталізатора без втрати його ефективності. Важливим питанням є також стабільність роботи каталізатора, яка впливає на економічність і тривалість його використання. Деградація каталізатора відбувається через хімічні, фізичні або механічні процеси, які в першу чергу знижують його здатність до активації реагентів.

Стабільність каталізатора є ключовим фактором для забезпечення тривалого, ефективного та економічно вигідного очищення води. Одними з найстабільніших каталізаторів розкладу H_2O_2 є феритні матеріали. Прикладом цього є наночастинки кобальтового фериту, які отримані методом зеленого синтезу з використанням екстрактів виноградної шкірки та м'якоті [62]. X-променевий аналіз показав, що наночастинки фериту кобальту, синтезовані з використанням екстракту виноградної шкірки та екстракту виноградної м'якоті

мають розміри кристалітів ~ 5 і ~ 25 нм відповідно. Зразок CoFe_2O_4 , синтезований з використанням екстракту виноградної шкірки є активнішим каталізатором розкладу гідроген пероксиду. Константи швидкості першого порядку становлять $1,11 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ і $3,43 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ для зразків CoFe_2O_4 -м'якоть і CoFe_2O_4 -шкірка відповідно. Розчин 100 мМ H_2O_2 розкладався на 97,4%. Морфологія поверхні кобальтових феритів залишається незмінною після каталітичного розкладу H_2O_2 . Синтезовані ферити кобальту можуть бути використані в процесах Фентона як стабільні магнітні каталізatori.

Оксиди феруму вважаються перспективними каталізаторами завдяки їх доступності в земній корі, високій стабільності та низькій розчинності у воді [63]. Як відомо, найбільш активними гетерогенними каталізаторами для очищення води є магнетит, гематит і магеміт [54, 64, 65]. Порівняльне дослідження каталітичних властивостей магнетиту, маггеміту і гетиту в суміші з кремнеземом було проведено з використанням Метилового червоного і H_2O_2 при значеннях рН 5 і 7 [66]. Встановлено, що каталітична активність залежить від ступеня окиснення феруму. Каталітичні властивості оксидних матеріалів заліза залежать також від кристалічної структури, площі поверхні, розміру та об'єму пор і включення додаткових атомів металів [67].

Допування перехідними металами є ефективним способом підвищення активності гетерогенних каталізаторів Фентона. Наприклад, іони мангану використовують для коригування структурно-морфологічних характеристик каталізаторів [68, 69]. Пористі наночастинки $(\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4)$ з різними молярними співвідношеннями Mn/Fe були синтезовані для розкладу сульфаметоксазолу (СМК) [69]. Антибіотик руйнували шляхом дисоціації пероксимоносульфату з утворенням вільних радикалів $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\cdot\text{OH}$ і синглетного кисню $^1\text{O}_2$ (Рис. 1.2). Зі збільшенням вмісту мангану ефективність деградації СМК зростала з 19 до 70% за 30 хв. Синтезовані наночастинки фериту мангану можуть підтримувати високу ефективність розкладу СМК протягом п'яти циклів деградації.

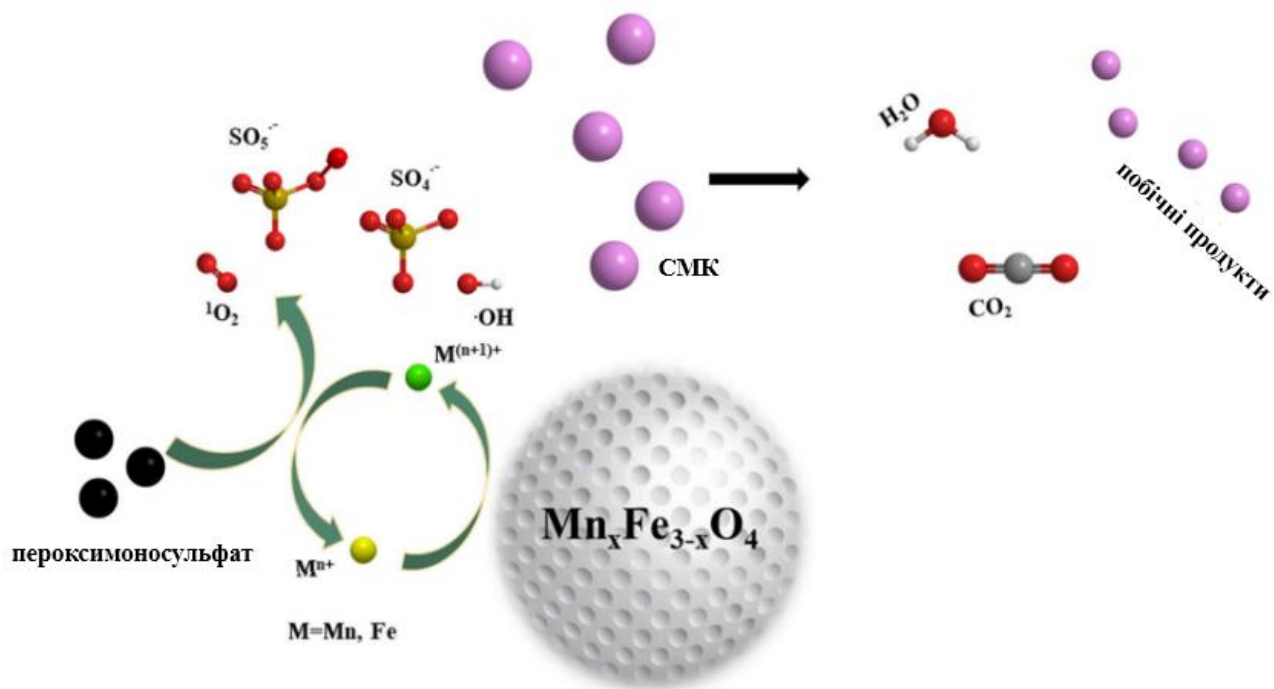


Рис. 1.2 – Схематична ілюстрація механізму активації пероксимоносульфату під час деградації сульфаметоксазолу [69].

Синтез високоефективного композитного каталізатора - відновленого оксиду графену/MnFe₂O₄ (RGO/MnFe₂O₄) для розкладу Метиленового синього (МС) описано в роботі [70]. Розчин МС (50 мг/л) можна повністю знебарвити за 130 хвилин і мінералізувати на 78% за допомогою 5 мг RGO/MnFe₂O₄ при кімнатній температурі в присутності H₂O₂. В каталітичних реакціях на першій стадії (<70 хв) домінує окисно-відновний процес Fe³⁺/Fe²⁺, тоді як на другій стадії (>70 хв) Mn³⁺/Mn²⁺. Наночастинки MnFe₂O₄ і композиту MnFe₂O₄/біовугілля з різним вмістом біовугілля були приготовлені для активації пероксиду водню для розкладу тетрацикліну (ТЦ) [71]. Композит MnFe₂O₄/біовугілля в співвідношенні 1:2, як гетерогенний фотокаталізатор Фентона продемонстрував 95% розклад 40 мг/л ТЦ під опроміненням видимим світлом у присутності 100 мМ H₂O₂ протягом 2 годин. XPS-вимірювання показали, що іони Fe та Mn беруть участь в активації H₂O₂. Біовугілля блокує агрегацію наночастинок MnFe₂O₄, що сприяє підвищенню ефективності видалення ТЦ (Рис. 1.3).

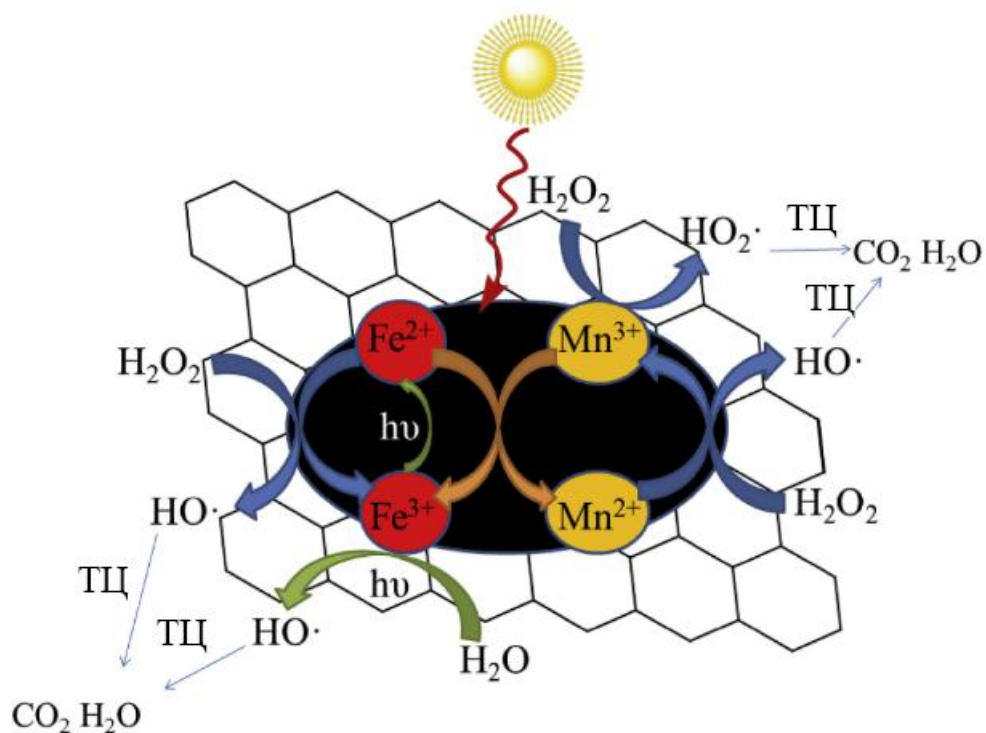


Рис. 1.3 – Прогнозована схема механізму деградації ТЦ композитом MnFe_2O_4 /біовугілля в присутності H_2O_2 [71].

Новий гібрид мікросфери Fe_3O_4 легованої Mn та відновлений оксид графену (RGO), ($\text{Mn-Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$) синтезовано сольвотермальним методом [72]. Готовий композит $\text{Mn-Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ використовували як гетерогенний каталізатор для розкладу Родаміну Б (РБ). Висока ефективність розкладу РБ (приблизно 96,4%) спостерігається з низькою дозою каталізатора 0,2 г/л у присутності H_2O_2 протягом 80 хв. Магнітний каталізатор зберігає високу ефективність близько 90% після десяти циклів деградації барвника і може бути легко відділений від розчину за допомогою зовнішнього магнітного поля. У роботі [73] описано синтезовані наносфери $\text{Mn}_{1,8}\text{Fe}_{1,2}\text{O}_4$ як активатори пероксимоносульфату для розкладу бісфенолу А. Завдяки синергічному ефекту між катіонами металів біметалічних оксидів продемонстрували чудову ефективність в широкому діапазоні рН від 4 до 10. Виявлено, що Mn^{2+} є активним центром на поверхні наносфер $\text{Mn}_{1,8}\text{Fe}_{1,2}\text{O}_4$, тоді як Fe(III) відіграє як місце адсорбції для реакційних субстратів. У процесі активації пероксимоносульфату утворювалися сульфатні і гідроксильні радикали.

Синтез нанокompозиту $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ для очищення води від Родаміну Б (РБ) і *Escherichia coli* (*E. coli*) описано в роботі [74]. Показано, що нанокompозит $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ проявив високу каталітичну активність. Інактивацію патогенних бактерій *E. coli* проведено протягом 90 хвилин, а ефективність деградації РБ досягала 75%. Це дослідження підтвердило твердження, що манганвмісні каталізатори мають високий каталітичний ефект проти патогенних бактерій та забезпечують ефективне видалення органічних токсикантів [75].

1.3. Оксиди титану(IV) як фотокаталізатори: структура, активність та механізм дії в присутності гідроген пероксиду

Титан(IV) оксид (TiO_2) або діоксид титану зазвичай зустрічається в природі у вигляді трьох поліморфних модифікацій: (а) анатаз, (б) рутил і (в) брукіт (Рис. 1.4). Окрім природних форм, доступні також комерційні форми TiO_2 , такі як P25, що є сумішшю анатазу і рутилу (80:20). Брукіт часто не беруть до уваги через низьку фотоактивність. При його використанні зазвичай готують композит анатаз-брукіт [76]. Широке застосування TiO_2 зумовлене такими властивостями, як нетоксичність, фотостабільність, низька вартість і високий фотокаталітичний потенціал [77].

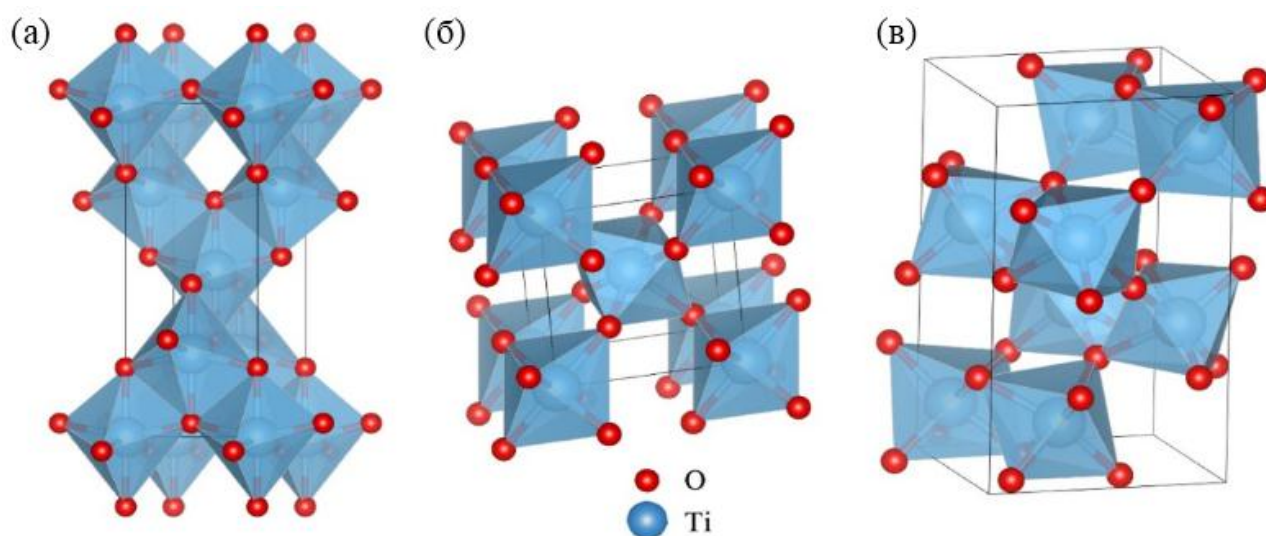


Рис. 1.4 – Кристалічні структури діоксиду титану (а) анатазу, (б) рутилу та (в) брукіту [78].

Існує багато переваг використання діоксиду титану як фотокаталізатора. В першу чергу, це легкість його іммобілізації шляхом нанесення покриттів, довготривала хімічна стабільність, висока ефективність фотодеструкції поллютантів, а також гідрофільність, нетоксичність та низька вартість [79]. До основних недоліків діоксиду титану відносять його фотоактивність тільки в ультрафіолетовому діапазоні опромінення та швидку рекомбінацію генерованих електронно-діркових пар. Проте, цього можна уникнути шляхом відповідної модифікації структури матеріалу [80]. Модифікації титанового каталізатора мають на меті підвищити його активність і збільшити реакційну здатність у видимій області світла [81]. Заборонена зона TiO_2 у 3,2 eV дозволяє поглинати світло з довжиною хвилі нижче 387 нм, що ледь потрапляє в спектр видимого світла [82]. Тому розроблені різні поверхнево-активні речовини для використання з діоксидом титану, а також методи іммобілізації на різні поверхні [83]. На сьогодні, зроблені спроби модифікувати фотокаталізатори TiO_2 шляхом легування металами (Fe) [22] і неметалами (нітрогеном [84], сульфуром), а також гетеропереходом з іншим напівпровідником з метою розширення довжини хвилі поглинання в бік видимого спектру світла і створенням дефектної структури [85, 86] (Рис. 1.5).

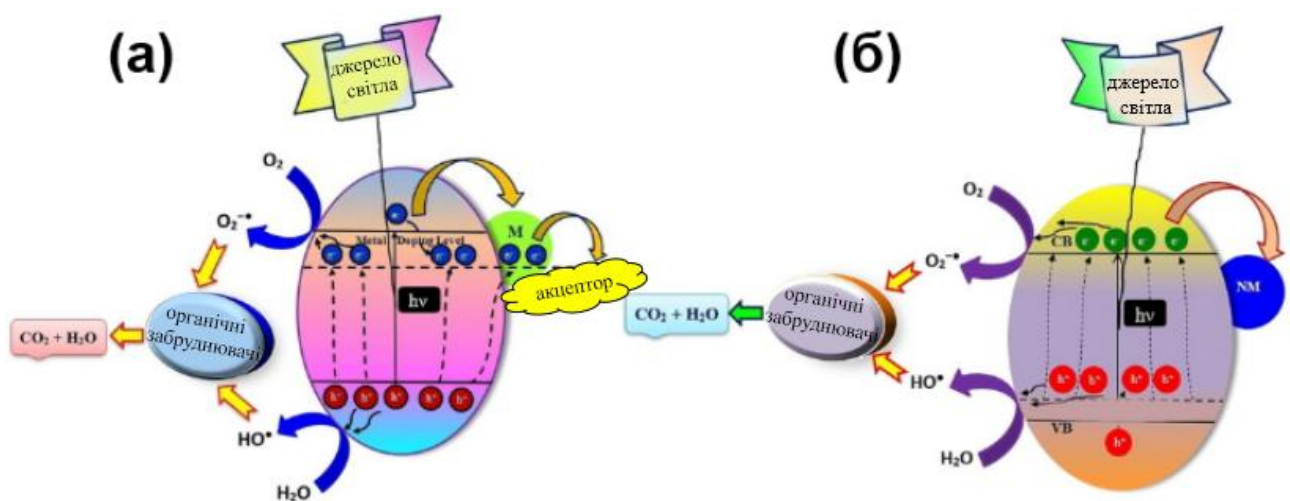
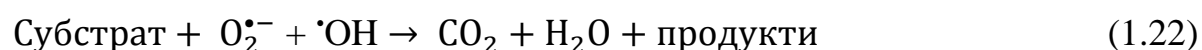


Рис. 1.5 – Фотокаталітичний розклад органічних речовин, модифікованим TiO_2
 (а) М: домішка металу, і (б) НМ: домішка неметалу [89].

Діоксид титану є напівпровідниковим матеріалом, який після опромінення проходить триступеневу фотокаталітичну реакцію [87]. Спочатку молекула титану поглинає фотон з енергією, що перевищує або дорівнює значенню 3,2 eV і переходить у збуджений стан, в якому генеруються електрони в зоні провідності та дірки у валентній зоні [88]. Крім того, для завершення фотохімічної реакції електрони реагують з акцепторами електронів в реакціях відновлення, і з донорами в реакціях окиснення.

Під час реакції фотоіндукованих електронів і діркових пар з навколишніми молекулами кисню і води утворюються активні форми кисню, такі як супероксидний ($O_2^{\bullet-}$) і гідроксильний ($\bullet OH$) радикали [90]. Фотокаталітичний процес в присутності TiO_2 протікає за наступним механізмом [90]:



Після отримання кванта енергії у вигляді фотонів, енергія яких вища за ширину забороненої зони TiO_2 , а неспарені електрони з валентної зони TiO_2 переміщуються у бік зони провідності. Це призводить до утворення позитивно заряджених дірок у валентній зоні (h^+) (Рис. 1.6). Далі електрони зони провідності рухаються до поверхні каталізатора, де взаємодіють з поверхневими атомами кисню, що призводить до утворення супероксидних радикалів ($O_2^{\bullet-}$) (1.16). Слідом за електронами зони провідності позитивно заряджені дірки (h^+) досягають поверхні і реагують з поверхневою водою (H_2O) та адсорбованими гідроксильними групами (OH^-), що призводить до утворення гідроксильних

радикалів ($\cdot\text{OH}$) ((1.17) і (1.18)). Це є причиною утворення низки реакцій, де гідроксильні радикали реагують один з одним, що спричиняє утворення гідроген пероксиду (H_2O_2) ((1.19) і (1.20)). Потім утворені АФК (1.21) взаємодіють із субстратами, в даному випадку забруднювачами, що призводить до їх повної деградації (1.22).

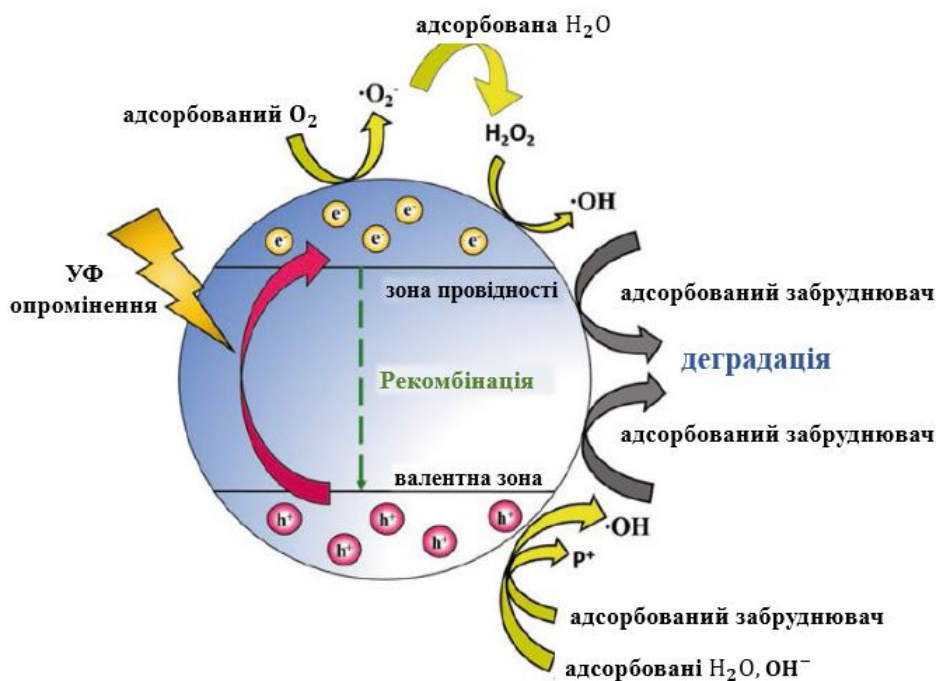


Рис. 1.6 – Загальний механізм фотокаталітичних процесів в присутності діоксиду титану [91].

Для покращення властивостей фотокаталізаторів та подолання притаманних недоліків, таких як низьке поглинання видимого світла та висока швидкість рекомбінації електронно-діркових пар, напівпровідникові фотокаталізатори модифікують різними способами, що призводить до утворення гібридних матеріалів та композитів [92]. У цих сполуках використовують два або більше матеріалів з різними забороненими зонами, що призводить до утворення гетеропереходів різного характеру. Найпоширенішими типами цих гетеропереходів є гетеропереходи типу II і Z-схеми, в той час як гетеропереходи ступінчастої схеми (S-схеми) стають все більш поширеними [93].

У випадку гетеропереходів II типу (Рис. 1.7) електрони, які знаходяться на вищих енергетичних рівнях, мігрують до іншого фотокаталізатора з нижчим

енергетичним рівнем у зоні провідності. Це відбувається, коли обидва фотокаталізатори в системі піддаються впливу світла з енергією, достатньою для генерації електронно-діркових пар. Аналогічно, згенеровані дірки в обох фотокаталізаторах слідує зворотній міграції, з валентної зони з нижчим енергетичним рівнем до зони з вищим рівнем. Це призводить до накопичення електронів на одному фотокаталізаторі (ФК II) і дірок на іншому (ФК I), які в такому випадку діють окремо як відновник і окисник, відповідно. Завдяки такому розділенню, рекомбінація електронно-діркових пар ефективно пригнічується, що сприяє кращому перетворенню енергії. Однак окисно-відновна здатність цих систем обмежена через протікання відповідних окисно-відновних реакцій на фотокаталізаторах з нижчими потенціалами відновлення та окиснення [94].

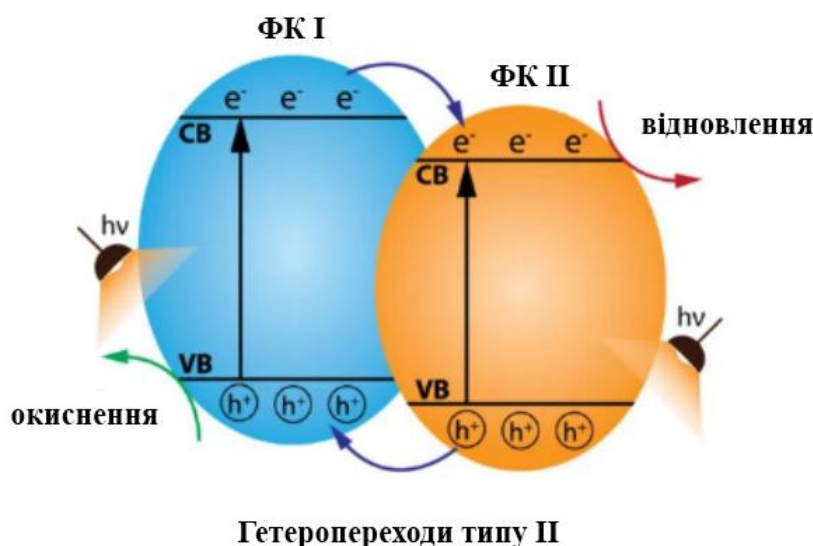


Рис. 1.7 – Схема переносу заряду в гетероперехідному фотокаталізаторі типу II; СВ - зона провідності, VB - валентна зона, ФК I-фотокаталізатор I, ФК II- фотокаталізатор II [95, 96].

Пероксид водню є «екологічно чистим» окисником, який не залишає шкідливих побічних продуктів. Пероксид водню добре розчиняється у воді і може використовуватися в широкому діапазоні температур і значень рН. Пероксид водню діє як акцептор електронів, що утворюються на поверхні фотокаталізатора. Тому додавання H_2O_2 може значно підвищувати швидкість

фотокаталітичного процесу. Це можна пояснити наступним чином: рекомбінація дірок (h^+) і електронів (e^-) вважається несприятливим або лімітуючим процесом у фотокаталізі. Розчинений O_2 зменшує ефект рекомбінації зарядів і діє як поглинач електронів, що генеруються фотонами на поверхні TiO_2 [97], відповідно до наступної реакції:



За наявності H_2O_2 швидкість фотокаталітичного окиснення може бути підвищена за рахунок прямого фотолізу H_2O_2 під дією УФ-світла з утворенням гідроксильних радикалів, які є домінуючим механізмом підвищення швидкості в цьому процесі [98]. Також за відсутності O_2 , H_2O_2 може компенсувати нестачу O_2 і відігравати роль зовнішнього поглинача електронів згідно з наступними реакціями:



Ланцюгова реакція розкладу H_2O_2 може бути запущена після ініціювання гідроксильних радикалів [99]. За відсутності H_2O_2 кількість $\bullet OH$ генерованого з H_2O_2 є незначним порівняно з кількістю дірок. Це пов'язано з труднощами відновлення кисню та утворенням H_2O_2 на опроміненому TiO_2 . Натомість, в присутності H_2O_2 радикальна генерація $\bullet OH$ є прямим результатом. Утворення гідроксильних радикалів через фотозбудження молекул води або через адсорбцію H_2O_2 на поверхні залежить від наявності гідратованої поверхні TiO_2 .

Реакції фотокаталізу з додаванням гідроген пероксиду демонструють помітне збільшення швидкості руйнування поллютантів [100]. Під час використання H_2O_2 зазвичай використовують широкосмугові УФ-лампи [101], проте УФ-світлодіоди є цікавим рішенням для різних застосувань. Високі концентрації H_2O_2 сповільнюють швидкість фотокаталізу. Покращення

швидкості за нижчих доз H_2O_2 , пов'язане з наступними факторами: (1) прямий фотоліз H_2O_2 під дією УФ-світла може генерувати $\cdot\text{OH}$ радикали, які є домінуючим механізмом підвищення швидкості (Рівняння (1.26)); (2) інший механізм, запропонований в [102], може сприяти підвищенню швидкості, в якому H_2O_2 є кращим акцептором електронів, ніж кисень [103]. Це зменшує ймовірність рекомбінації електронів з дірками, небажаного процесу у фотокаталітичному процесі, який може генерувати гідроксильні радикали, як показано в рівнянні (1.27) [99].



Однак при високих дозах H_2O_2 надлишкові молекули H_2O_2 поглинають цінний $\cdot\text{OH}$ радикал, що утворився внаслідок прямого фотолізу H_2O_2 (Рівняння (1.26)) або фотоокиснення $\cdot\text{OH}$ за допомогою h^+ (Рівняння (1.28)):



і утворюють набагато слабший окисник $\cdot\text{OOH}$ (Рівняння (1.29)). Крім того, висока доза H_2O_2 може поглинати і послаблювати падаюче ультрафіолетове світло доступне для фотокаталізу. Таким чином, загальна окисна здатність системи значно знижується (Рівняння (1.30)), а швидкість сповільнюється [104]:



Варто зазначити, що чим вища надмірна доза H_2O_2 , тим нижча швидкість реакції фотодеградації полютанту.

На сьогодні існує багато методів кількісного визначення швидкості фотоокиснення. Точні методи, такі як рідинна хроматографія та

спектрофотометрія вимагають частого відбору проб. Останнім часом, було зроблено ряд спроб розробити фотокаталітичні мікрореактори та методи вимірювання швидкості фотокаталітичних реакцій у реальному часі. Мікрофотореактори забезпечують зручний спосіб тестування нових фотокаталізаторів. Кювета у поєднанні з УФ-світлодіодом була міні-реактором для моніторингу кінетики фотодеградації безпосередньо всередині спектрофотометра [105]. Таким чином, автори досліджували деградацію саліцилової кислоти та барвника Метиленового синього в гомогенних та гетерогенних системах (Рис. 1.8). Цей підхід повністю узгоджується з принципами «зеленої хімії»: менша кількість реагентів, менша кількість каталізатора, відходів та енергії, а також менші робочі зусилля.

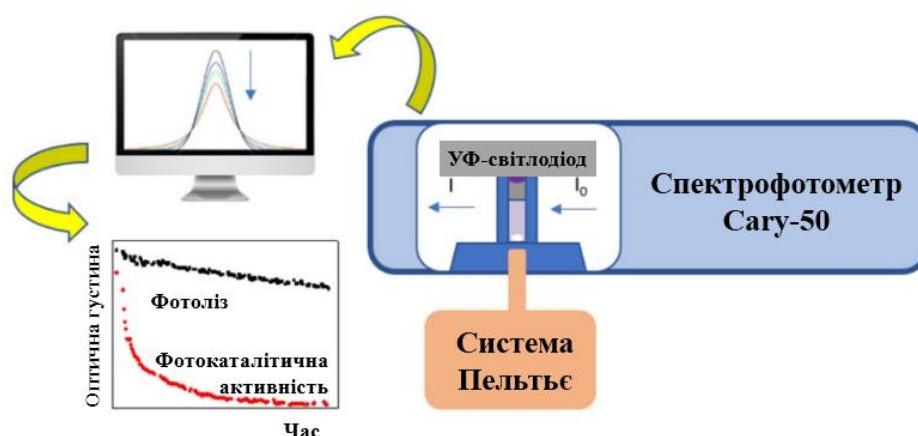


Рис. 1.8 – Схема спектрофотометричного методу моніторингу фотокаталітичних реакцій в режимі реального часу [105].

Інший фотокаталітичний мікрореактор був поєднаний з абсорбційною спектроскопією [106] для моніторингу фотокаталітичної активності в режимі реального часу. Шари оксиду графену, леговані діоксидом титану, були використані для деградації Метиленового синього під впливом видимого світла (Рис. 1.9). Мікрореактор показав хорошу чутливість і відтворюваність експерименту. Дані можна записувати кожні 10 секунд для аналізу експерименту в реальному часі.

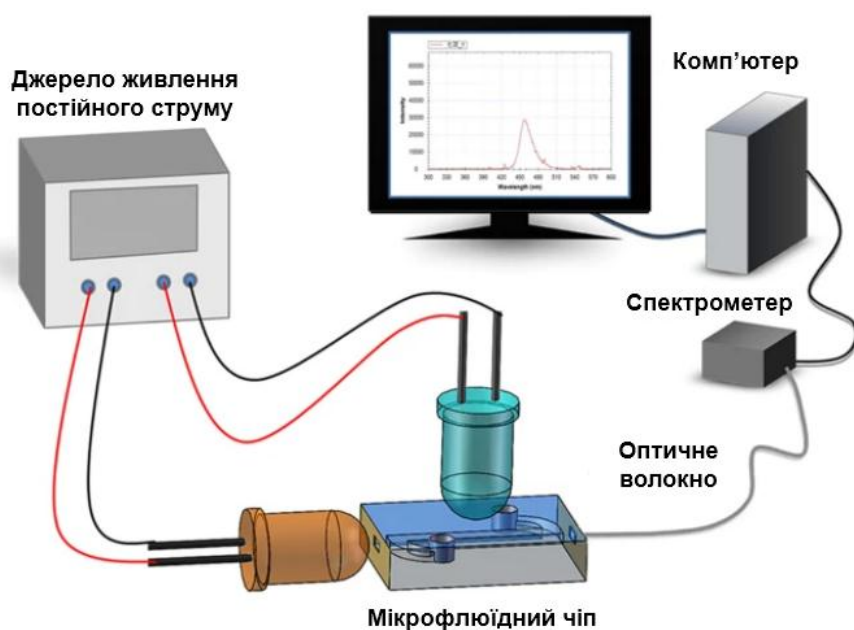


Рис. 1.9 – Принципова схема мікрофотореактора для фотокаталітичного видалення Метиленового синього із записом спектрів в реальному часі [106].

Для моніторингу реакції фотодеградації в режимі реального часу в роботі [107] описано простий спектрофотометричний метод, який поєднаний з гібридним методом багатовимірної кривої. Система безперервного потоку дозволила вивчати фотодеградацію ципрофлоксацину, уникаючи помилок, спричинених частим відбором проб. У цій роботі також використовуються УФ-світлодіоди як джерело світла. Світлодіоди забезпечують вузькі смуги випромінювання в діапазоні довжин хвиль від 280 до 400 нм, які добре підходять для фотокаталітичних експериментів. У роботах [105–108] використовувалися вимірювання пропускаючого світла. Проведення фотокаталітичних вимірювань, де фотокаталізатор утворює дуже каламутні суспензії є неможливими. З іншого боку, білі суспензії діоксиду титану дозволяють вимірювати відбите світло. Цей підхід може бути здійснений за допомогою цифрового люксметра. Джерелом додаткового світла був малопотужний зелений світлодіод (525 нм). Червоний колір доповнюється зеленим кольором сигнального світлодіода. Тому червоні розчини ефективно поглинають зелене світло відбите білою суспензією TiO_2 . Таким чином, інтенсивність відбитого світла може бути мірою кількості барвника.

1.4. Проточні реактори для очищення води: типи, переваги та приклади використання

Очищення води може здійснюватися у реакторах періодичної дії або у проточному режимі, і кожен з цих підходів має свої переваги та недоліки. Основними перевагами реакторів періодичної дії є: проста конструкція, що робить їх економічно вигідними для очищення малих об'ємів води та можливість ретельного контролю над умовами реакції (температура, рН, концентрація реагентів). До недоліків можна віднести: низьку продуктивність через необхідність зупинки між циклами очистки води, підвищені експлуатаційні витрати, зокрема на контроль процесу та складність масштабування для очищення великої кількості води [109].

Натомість проточні реактори мають високу продуктивність очищення води завдяки безперервності процесу, ефективне використання реагентів і каталізаторів, можливість автоматизації та мінімізації участі оператора, здатність обробляти великі об'єми води зі сталою якістю очищення [110]. До недоліків відносять постійний контроль стабільності роботи каталізатора та потреба в його регулярному відновленні або заміні. Також, іноді виникають труднощі в очищенні реактора при забрудненні або накопиченні осадів.

Як правило, кількість матеріалу, що підлягає обробці, є ключовим фактором у визначенні типу реактора, який слід використовувати. Для невеликих партій зазвичай використовується реактор періодичної дії. Для великих, високооб'ємних реакцій, наприклад, на очисних спорудах варто використовувати проточні реактори.

Останнім часом, все частіше в літературі повідомляють про застосування проточних реакторів наповнених каталізатором для очищення води [111]. Варто підкреслити, що реактори, які працюють в проточному режимі забезпечують високу швидкість і ефективність каталітичних реакцій. У присутності гідроген пероксиду (H_2O_2) ці системи стають більш ефективними для розкладу органічних забруднень і проведення дезінфекції води. Видалення забруднень у

проточному режимі відбувається наступним чином, каталізатор на основі заліза реагує з H_2O_2 і генерує високореакційноздатні гідроксильні радикали, які розкладають органічні речовини до безпечних сполук [112]. Автоматизована система в проточних процесах дозволяє точно регулювати концентрацію H_2O_2 та інші параметри. Проточні реактори з каталізаторами на основі заліза чи інших матеріалів ідеально підходять для застосування у великих системах очищення води [113]. Їх використання забезпечує ефективність, безперервність і екологічність, що важливо для сучасних технологій очищення.

Одним із видів проточних реакторів є реактор з фіксованим шаром. Реактор з фіксованим шаром використовується для контакту рідини з твердими частинками. Це один з найпоширеніших промислових реакторів, який може бути використаний для каталітичного очищення води. Зазвичай фіксований шар являє собою колонку, на розміри якої, крім кінетики реакції, впливають температура і тиск [114].

Існує декілька змінних, які варто контролювати під час наповнення проточних реакторів з фіксованим шаром. До них відносяться форма, розподіл за розмірами і властивості поверхні застосованих частинок, форма і розміри трубки, інтенсивність і швидкість руху розчину. При проектуванні проточних реакторів з фіксованим шаром, прийнято вважати, що частинки мають однаковий розмір, а всі переважаючі порожнечі розподілені рівномірно. Варіації розмірів складових частинок можуть впливати на доступну площу поверхні, порожнечі та транспортні властивості проточних реакторів. На вибір форми частинок для певної мети впливає площа активної поверхні, структурна міцність, простота конструкції, вартість виготовлення, незаповненість шару і транспортні властивості [115].

Проточний реактор з фіксованим шаром є одним з найбільш важливих, недорогих і простих типів проточних реакторів для каталітичного очищення води. В роботі [116] представлено протічний реактор наповнений гранульованим гематитовим каталізатором для розкладу H_2O_2 , інактивації бактерій *E. coli* та розкладу окситетрацикліну (ОТЦ) (Рис. 1.10). Виявлено, що

ступінь розкладу H_2O_2 зростає до 100% зі збільшенням часу перебування в протічному реакторі. Ефективність видалення окситетрацикліну зростає зі збільшенням концентрації H_2O_2 до 20 мМ. Виявлено, що кількість бактерій на виході поступово зменшується зі збільшенням концентрації H_2O_2 до 200 мМ на вході в реактор. Таким чином, проточний реактор з нерухомим шаром, заповнений гематитом, є перспективною технологією для деструкції органічних забруднювачів та знезараження води. В роботі [117] представлено проточний реактор для дослідження дезінфекції води (Рис. 1.11). Гетерогенним Фентон-подібним каталізатором виступили гранули фериту кобальту, активність яких значно зростала в присутності H_2O_2 . Висока ефективність $CoFe_2O_4$ щодо інактивації *E. coli* обумовлена $\cdot OH$ радикалами, що генеруються в окисно-відновних циклах Fe^{3+}/Fe^{2+} і Co^{3+}/Co^{2+} . Проточний реактор наповнений гранулами $CoFe_2O_4$ був додатково підсилений електромагнітним полем для розкладу H_2O_2 та інактивації бактерій *E. coli*. Система $CoFe_2O_4/H_2O_2$ з електромагнітним нагрівом сприяла інактивації бактерій на 6 log. Результати свідчать, що очищення води у проточних реакторах, наповнених стабільними каталізаторами, відкриває можливості для широкомасштабного впровадження таких процесів у повсякденне життя.

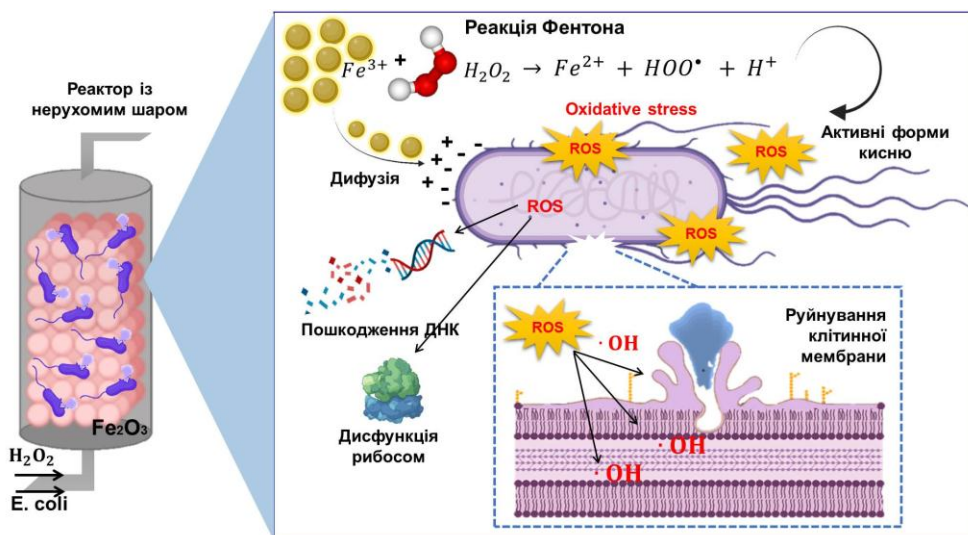


Рис. 1.10 – Схема реактора з нерухомим шаром наповненого гематитовим каталізатором та механізм інактивації кишкової палички АФК, що утворюються при розкладі пероксиду водню [116].



Рис. 1.11 – Схема приготування гранул $CoFe_2O_4$ та параметри проточного реактора з нерухомим шаром [117].

На сьогодні важливо оцінити придатність проточного режиму для використання в промислових масштабах, зберігаючи при цьому високу ефективність бактеріальної інактивації. Передбачається, що інтеграція проточних реакторів в систему очищення стічних вод забезпечить ефективно та швидко очищення забруднених водойм. Тому основною метою роботи [118] було дослідження проточного реактора з нерухомим шаром, заповненим каталізатором $CoFe_2O_4$ для знезараження води. Гранули каталізатора $CoFe_2O_4$, були спечені при $1150^\circ C$ протягом 6 годин для збереження стабільності роботи реактора. Збільшення концентрації H_2O_2 до 15 мМ покращує ефективність інактивації бактерій *E. coli*. Проточний реактор демонструє інактивацію *E. coli* ($6 \cdot 10^3$ КУО/л) на 99,94% при концентрації H_2O_2 15 мМ.

Природні мінерали є прикладами недорогих каталізаторів, які можуть використовуватися для очищення води. Реактор з нерухомим шаром, заповнений порошком і гранулами магнетиту, використовували для очищення води забрудненої циліндропермопсином (ЦИС) [119]. Показано вплив основних змінних процесу, а саме: наважки магнетиту (8-14 г), швидкості потоку ($0,1-0,25$ мл·хв⁻¹), концентрації H_2O_2 ($0,5-8$ мг·л⁻¹) і концентрації ЦИС

(25-100 мкг·л⁻¹) (Рис. 1.12). Процес виявився високоефективним у видаленні ціанотоксину, досягаючи до 80% конверсії ЦИС за оптимізованих умов (швидкість потоку = 0,2 мл·хв⁻¹, [H₂O₂]₀ = 5 мг·л⁻¹, m(Fe₃O₄) = 14 г, рН₀ = 5, Т = 25 °С).

Руйнування барвника Метиленового синього 100 мг/л здійснювали за допомогою реактора з нерухомим шаром об'ємом 10,25 мл [120]. В якості каталізатора використовували активоване вугілля (АВ), з різним вмістом заліза (2,5, 5, 10 і 15 мас. %). Висоту шару каталізатора підтримували на рівні 2 см. Максимальна продуктивність була досягнута при використанні 10 мас. % Fe/АВ каталізатора при рН 3,5, концентрації 0,1633 М Н₂О₂ і температурі 30°С. За цих оптимальних умов було досягнуто 70% видалення барвника Метиленового синього.

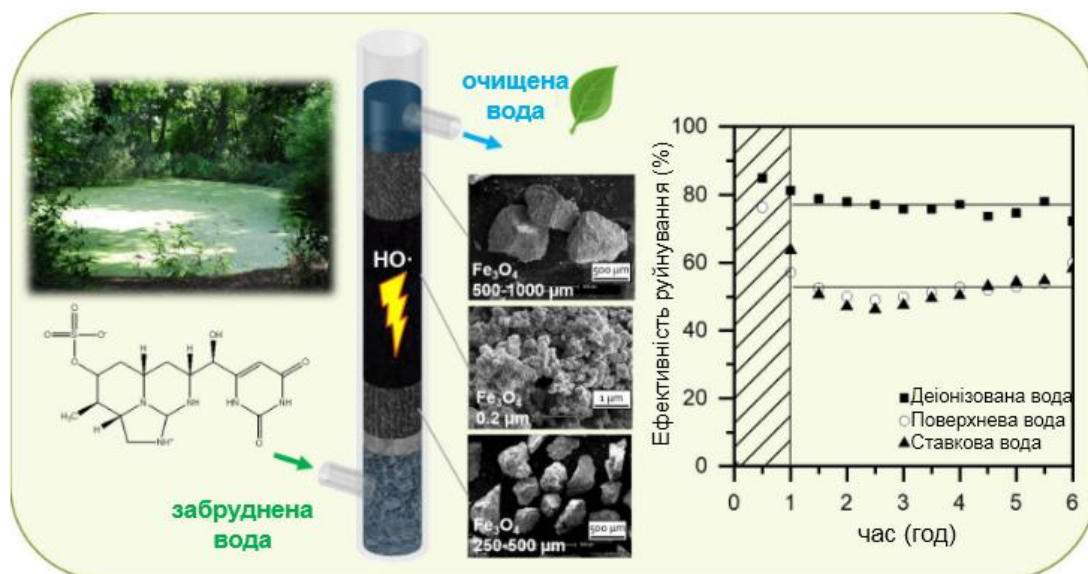


Рис. 1.12 – Графічне зображення реактора з нерухомим шаром, що заповнений гранулами магнетиту, в тому числі СЕМ-зображення і представлення розподілу частинок Fe₃O₄ за розміром [119].

Реактор з нерухомим шаром, заповнений іммобілізованими наночастинками Ag, представлений в роботі [121], використовувався для проведення знезараження води в режимі безперервного процесу (Рис. 1.13). Виявлено, що загальний час необхідний для повного знезараження води

коливався від 0,29 до 5,8 хв в залежності від бактеріального забруднення. Вилуговання срібла, вивчене за різних умов експлуатації, показало мінімальне виділення срібла (<100 мкг/л) в очищеній воді протягом усього періоду випробувань.

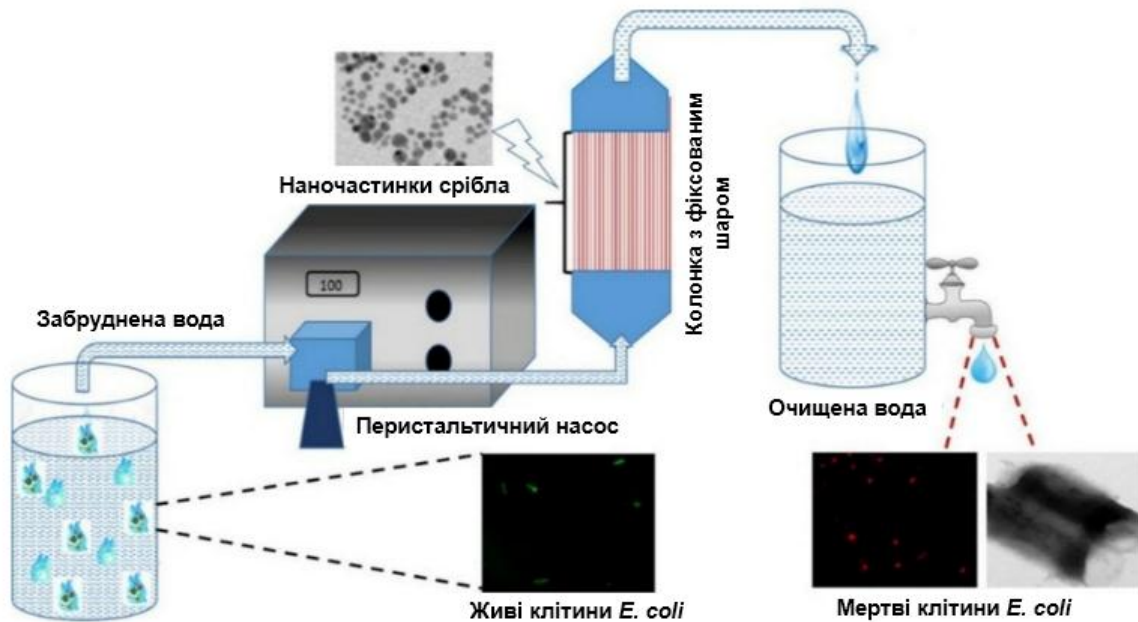


Рис. 1.13 – Знезараження води за допомогою реактора, наповненого скляними капілярними трубками з іммобілізованими наночастинками Ag [121].

Розділ 2. Експериментальна частина

2.1. Реагенти та матеріали

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (>99%, Carlo Erba Reagents), $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (>99%, Carlo Erba Reagents), $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (>99%, Carlo Erba Reagents). NaOH (>99%, СфераСім (Україна)). Окситетрациклін (ОТЦ) (>99%, Klebrig Co. Ltd. (Китай)). Пероксид водню H_2O_2 (31,5 %, СфераСім (Україна)). Грам-негативні *E. coli* (АТСС 35218). Технічний оксид Феруму Fe_2O_3 (СфераСім (Україна)). Аероксид TiO_2 P25 від фірми Evonik [122]. Технічний барвник Direct Red 23 (CAS 3441-14-3 (Boruta (Польща)), використовувався без подальшого очищення. Конго червоний (КЧ) і Метилоранж (МО) (>99%, Sigma-Aldrich). Модельний прісноводний зоопланктон *Daphnia magna* Straus (*D. magna*) використовувався для біотестування на токсичність очищеної води.

2.2. Методика синтезу Mn-заміщеного магнетиту

Серію каталізаторів складу $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ (де $x = 0,0; 0,02; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25$), синтезовано методом співосадження. Солі $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ були джерелами іонів Fe^{3+} , Fe^{2+} та Mn^{2+} , відповідно. Молярні співвідношення Мангану (II) і Феруму (II) були наступними: 0,0:1,0; 0,02:0,98; 0,05:0,95; 0,1:0,9; 0,15:0,85; 0,2:0,8 і 0,25:0,75 (скорочено Mn-00, Mn-02, Mn-05, Mn-10, Mn-15, Mn-20, Mn-25). Розраховані наважки солей розчиняли в 500 мл дистильованої води. Після ретельного перемішування верхньопривідною мішалкою 600 об/хв протягом 30 хв, утворений розчин солей нагрівали до 90 °С на водяній бані. За допомогою бюретки додавали осаджувач (5 М розчин NaOH), об'ємом 500 мл протягом 140 хв. Температура реакційної суміші становила 90 °С, а швидкість перемішування 600 об/хв. Отримані порошки промивали дистильованою водою до рН = 7. Промиті зразки $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ висушували в сушильній шафі при 60 °С.

2.3. Методика приготування гранул гематитного каталізатора та створення проточного реактора

Технічний оксид феруму (Fe_2O_3) пресували в таблетки під тиском 2 кН і прожарювали при температурі 900 °С протягом 6 год. Прожарені таблетки подрібнювали, просівали до фракції 0,2–2 мм, а потім додатково прожарювали при температурі 1150 °С протягом 6 год. Отримані гранули каталізатора неправильної форми упаковували в трубчастий реактор. У таблиці 2.1 наведено розміри реактора та робочі параметри під час проведення експериментів.

Таблиця 2.1.

Розміри та робочі параметри реактора з нерухомим шаром.

Параметр	Значення
Внутрішній діаметр (мм)	21
Довжина реактора (мм)	1270
Об'єм розчину V_1 (мл)	130
Об'єм каталізатора (мл)	310
Маса каталізатора (г)	1580
Швидкість подачі розчинів (мл/хв)	1,25; 2,5; 5; 10
Час перебування (хв)	104; 52; 26; 13
Концентрація H_2O_2 (мМ)	2; 3; 5; 10

2.4. Фізико-хімічні методи аналізу оксидних матеріалів

2.4.1. X-променевиий дифракційний аналіз

Структуру Mn-заміщених каталізаторів досліджували методом X-променевої дифрактометрії (дифрактометр Shimadzu XRD-7000) з використанням джерела монохроматичного випромінювання Cu K_α ($\lambda = 0,15406$ нм) і графітового монохроматора, що працює при 40 кВ і 30 мА за умов кімнатної

температури. В якості стандарту для мікроструктурного аналізу використовували еталонний зразок LaV₆ 660с. Для ідентифікації кристалічних фаз використовували програмне забезпечення Match 3.0.

Кристалічні фази вихідного залізооксидного матеріалу та отриманого каталізатора ідентифікували методом X-променевої дифрактометрії на дифрактометрі Rigaku MiniFlex 600 з випромінюванням Cu K_α на довжині хвилі 1,5406 Å. Крок сканування становив 0,05° (2θ), а швидкість сканування становила 3°/хв. Еталонними дифрактограмами були ICDD 391346, ICDD 330664 та ICDD 461045, що відповідають магеміту, гематиту та кварцу відповідно.

Фазовий склад еталонного фотокаталізатора P25 аналізували методом X-променевої дифрактометрії при $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 0.154$ нм (дифрактометр STOE STADI P, Німеччина).

2.4.2. Скануюча електронна мікроскопія та енергодисперсійний аналіз

Морфологію зразків та елементний склад досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа PEMMA-102-02, оснащеного вольфрамовим катодом і приставкою для енергодисперсійного аналізу. Прискорювальна напруга становила приблизно 20 кВ.

2.4.3. ІЧ-спектроскопія

ІЧ-спектри з перетворенням Фур'є записували на ІЧ-спектрометрі Thermo Nicolet Nexus (Thermo Scientific, США) в діапазоні хвильових чисел 4000–400 см⁻¹ з роздільною здатністю 6 см⁻¹. Спектри отримували в режимі абсорбції за допомогою 64 сканувань.

2.4.4. Месбауерівська спектроскопія

Месбауерівські спектри ⁵⁷Fe реєстрували на спектрометрі MS1104EM при постійних режимах прискорення з джерелом ⁵⁷Co в матриці Cr (активність

близько 8 mCi). Ізомерні зсуви калібрували відносно α -Fe при кімнатній температурі. Параметри надтонкої взаємодії розраховували за допомогою програми Univem.

2.4.5. Аналіз питомої поверхні методом адсорбції/десорбції азоту

Площу питомої поверхні вимірювали методом адсорбції/десорбції N₂ за допомогою аналізатора площі поверхні Quantachrome Autosorb, Nova 2200e, при температурі 77 К. Розподіл пор за розмірами розраховували за ізотермою десорбції N₂ за методом БДХ (Баррет-Джойнер-Халенда).

2.4.6. Оптико-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-OES)

Стабільність каталізатора оцінювали за кількістю іонів феруму(III) на виході з проточного реактора. Концентрацію іонів феруму(III) аналізували за допомогою оптико-емісійного спектрометра з індуктивно-зв'язаною плазмою (Avio 500 ICP-OES, PerkinElmer, США).

2.5. Методики досліджень каталітичних властивостей гетерогенних Фентон-подібних каталізаторів

2.5.1. Методика спектрофотометричного визначення окситетрацикліну

Концентрацію ОТЦ визначали за допомогою спектрофотометра ULAB 102-UV. Оптичну густину досліджуваних розчинів визначали на довжині хвилі 356 нм у кюветах із товщиною поглинаючого світлошару 10 мм. Концентрацію ОТЦ розраховували за рівнянням: $C_x = A_x/0,0282$ (Рис 2.1-б).

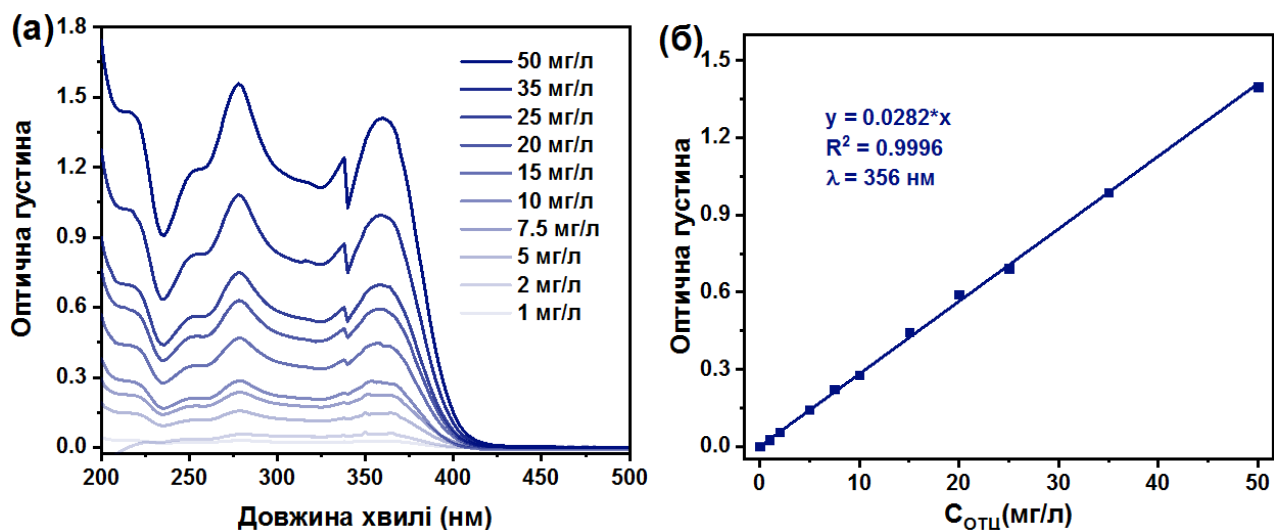


Рис. 2.1 – (а) Спектри розчину ОТЦ різних концентрацій; (б) залежність оптичної густини при 356 нм (максимум світлопоглинання) від концентрації розчину ОТЦ.

2.5.2. Методи спектрофотометричного визначення гідроген пероксиду

Для визначення залишкової концентрації H_2O_2 користувалися двома спектрофотометричними методами. Під час дослідження низьких концентрацій H_2O_2 (0 – 2,5 мМ), використовували метаванадатний метод (Рис. 2.2). Метод полягає в зміні кольору розчину метаванадату від світло-жовтого до червоно-оранжевого в присутності гідроген пероксиду в кислому середовищі. Аліквоту 1 мл змішували з 1,5 мл 5 М розчину H_2SO_4 і 1,5 мл 0,1 М розчину NH_4VO_3 , доливали дистильованою водою до мітки 5 мл і ретельно перемішували. Оптичну густина вимірювали протягом 10 хвилин при 470 нм за допомогою спектрофотометра ULAB 102-UV.

Під час дослідження вищих концентрацій H_2O_2 (2-20 мМ), використовували метод УФ-спектрофотометрії. Концентрацію гідроген пероксиду визначали на довжині хвилі 240 нм за допомогою UV-Vis спектрофотометра ULAB-102UV (Рис. 2.3). Концентрацію H_2O_2 на виході з реактора аналізували в трьох повторах і результати усереднювали. Час контакту розчину H_2O_2 з каталізатором (τ_R) розраховували за такою формулою [116]: $\tau_R =$

V_1/j , де V_1 – це об'єм рідини в реакторі з нерухомим шаром (мл), j – це швидкість подачі розчину (мл/хв).

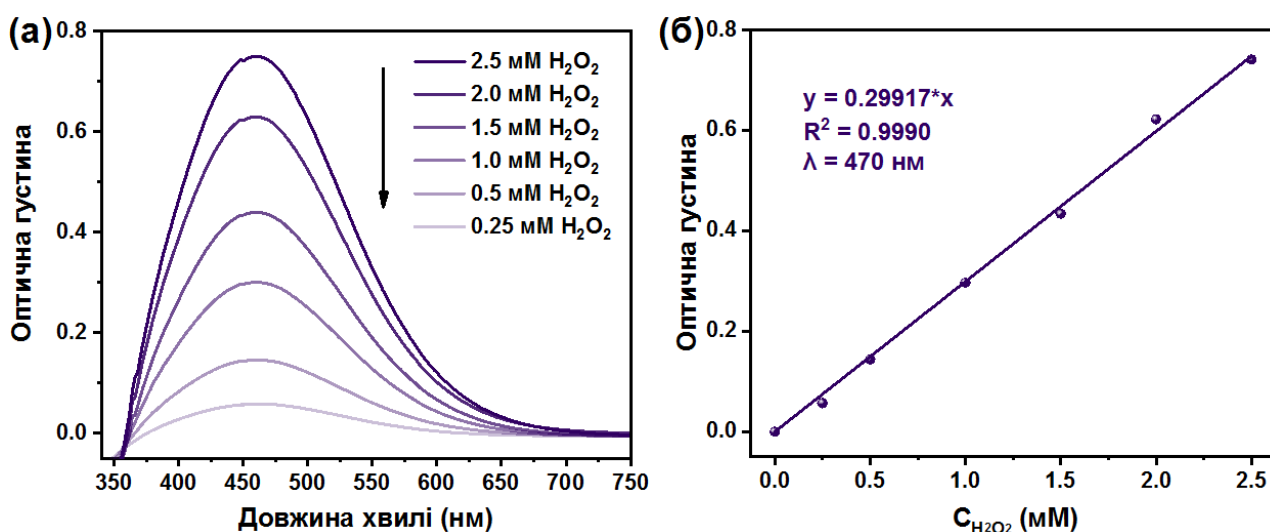


Рис. 2.2 – (а) Спектри розчину H_2O_2 різних концентрацій; (б) залежність оптичної густини при 470 нм (максимум світлопоглинання) від концентрації розчину H_2O_2 .

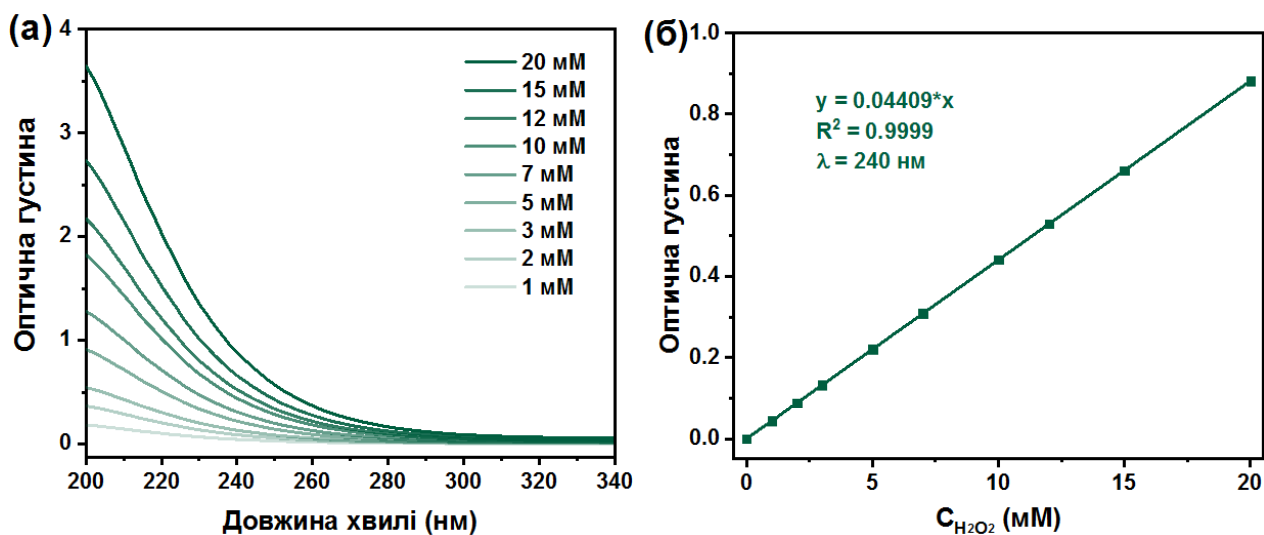


Рис. 2.3 – (а) Спектри розчину H_2O_2 різних концентрацій; (б) залежність оптичної густини при 240 нм (максимум світлопоглинання) від концентрації розчину H_2O_2 .

2.5.3. Методика дослідження впливу електромагнітного поля на активність каталізаторів

Експерименти з електромагнітним нагрівом проводили шляхом розміщення скляного реактора з каталізатором всередині індукційної котушки. Індукційна котушка складається з шести мідних витків (загальною висотою 6 см і діаметром 5 см), що охолоджуються проточною водою. Електромагнітний генератор працював на частоті 100 кГц, напрузі 31,4 В, силі струму 7,86 А.

2.5.4. Методика дослідження активності зразків $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ в процесі розкладу окситетрацикліну

Експерименти каталітичної деградації ОТЦ проводили у скляному реакторі за кімнатної температури. До 120 мг каталізатора додавали 40 мл водного розчину ОТЦ (5 мг/л). Реакційну суміш перемішували протягом 30 хв для досягнення адсорбційно-десорбційної рівноваги. Після чого ініціювали каталітичну реакцію шляхом додавання H_2O_2 (10 мМ). Під час реакції 1,5 мл реакційного розчину відбирали через певні проміжки часу для аналізу залишкової концентрації ОТЦ за допомогою спектрофотометра ULAB 102-UV. Найактивніші зразки $\text{Fe}_{2,95}\text{Mn}_{0,05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ та $\text{Fe}_{2,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ більш детально досліджували, змінюючи концентрацію ОТЦ (3, 5, 7, 10 мг/л) та концентрацію H_2O_2 (10, 20 та 30 мМ). Експерименти проводили в присутності електромагнітного нагріву та без нього. Усі експериментальні дані з деградації ОТЦ були середніми значеннями трьох повторів. Ефективність розкладу ОТЦ визначали за допомогою наступного рівняння:

$$\text{Ефективність деградації ОТЦ (\%)} = (C_0 - C_t) / C_0 * 100, \quad (2.1)$$

де C_0 – початкова концентрація ОТЦ, C_t – залишкова концентрація ОТЦ в розчині в момент часу t . Під час експерименту було розраховано

експериментальні константи швидкості розкладу ОТЦ. Кінетику розкладу ОТЦ аналізували за допомогою моделі першого порядку. Розклад ОТЦ у присутності каталізаторів $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ описується кінетичною моделлю першого порядку, $-d[\text{ОТЦ}]/dt = k[\text{ОТЦ}]$. Рівняння кінетичної моделі першого порядку можна записати наступним чином: $\ln([\text{ОТЦ}]_t/[\text{ОТЦ}]_0) = -k[\text{ОТЦ}] \cdot t$, де $k[\text{ОТЦ}]$ — експериментальна константа швидкості реакції, а $[\text{ОТЦ}]_t$ і $[\text{ОТЦ}]_0$ — концентрації ОТЦ в розчині в час t і 0 хв відповідно.

2.5.5. Методика дослідження утворення гідроксильних радикалів

Для підтвердження утворення вільних радикалів застосували простий і доступний метод, який базується на реакції радикалів з о-фенілендіаміном (ОФД). У результаті цієї взаємодії утворюється 2,3-діамінофеназин (ДАФН), що має жовте забарвлення з максимальною довжиною хвилі поглинання 450 нм (Рис. 2.4). Експерименти з ОФД проводили у скляному реакторі об'ємом 200 мл при кімнатній температурі. Для активації каталітичної реакції до 20 мг каталізатора додавали 200 мл суміші розчинів 10 мМ H_2O_2 (0,185 мл 31,5% H_2O_2) та 1 мМ ОФД (200 мл). Протягом реакції через певні інтервали часу, впродовж 20 хвилин, відбирали по 10 мл розчину для визначення концентрації ДАФН за допомогою спектрофотометра ULAB 102-UV на довжині хвилі 450 нм і товщині світлового шару 20 мм.

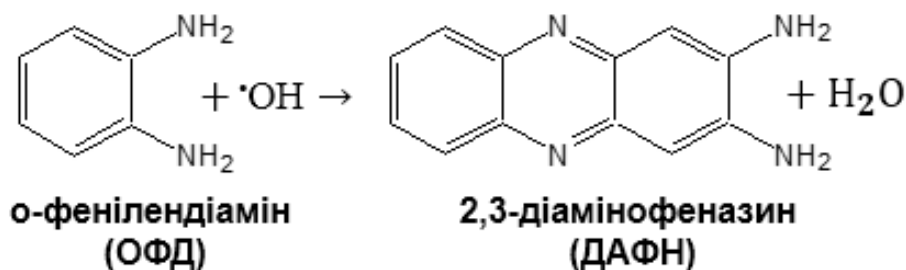


Рис. 2.4 – Рівняння реакції о-фенілендіаміну з гідроксильними радикалами.

2.5.6. Експерименти щодо інактивації бактерій *E. coli*

Експерименти для визначення кількості бактерій *E. coli* виконували методом мембранних фільтрів. Грам-негативні *E. coli* (АТСС 35218) висівали на стерильне середовище в чашках Петрі та вирощували культуру бактерій при оптимальних умовах (37°C впродовж 24 год). З утворених колоній готували бактеріальну суспензію відповідних концентрацій 10^4 КУО/мл та 10^6 КУО/мл, шляхом серійних розведень. Для проведення експерименту каталітичної інактивації *E. coli* застосовували реактор періодичної дії з об'ємом 100 мл та лабораторний шейкер. Маса каталізаторів $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$, (де $x = 0,0; 0,02; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25$) становили 1 г/л та 3 г/л. Концентрації пероксиду водню становили 10 мМ та 20 мМ. Проби води після експерименту відбирали для подальшого посіву на мембранні фільтри. Час відбору аліквот очищеної води становив 0, 10, 25, 45, 75, 105 та 135 хв. Мембранні фільтри, діаметром 35 мм та розміром пор 0,9 мкм поміщали на чашки Петрі з живильним середовищем Ендо та піддавали культивуванню за температури 37°C впродовж доби. Контрольні експерименти також були проведені. За наявності підраховували залишкові темно-червоні колонії *E. coli*, які виростили на мембранних фільтрах [123].

2.6. Методики досліджень фотокаталітичних властивостей титаноксидних матеріалів

2.6.1 Дизайн мікрофотореактора та умови проведення експериментів

Кінетичні криві фотодеградації модельного барвника DR23 були побудовані на основі аналізу зображень реакційної суміші, зареєстрованих за допомогою смартфона Samsung Galaxy A6 (SM-A600FN) 3/64ГБ. Через кожні 5 хв реакції мікрореактор відкривали і реєстрували зображення реакційної суміші (Рис. 2.5). Завдяки білому кольору TiO_2 суспензія фотокаталізатора служить хорошим фоном для реєстрування зміни кольору барвника DR23. Щоб

забезпечити кращу відтворюваність вимірювань, всі зображення були записані з використанням чорного фону. Додатковим світлом для запису зображень була світлодіодна лампа потужністю 7 Вт з колірною температурою 6500 К (Рис. 2.5).

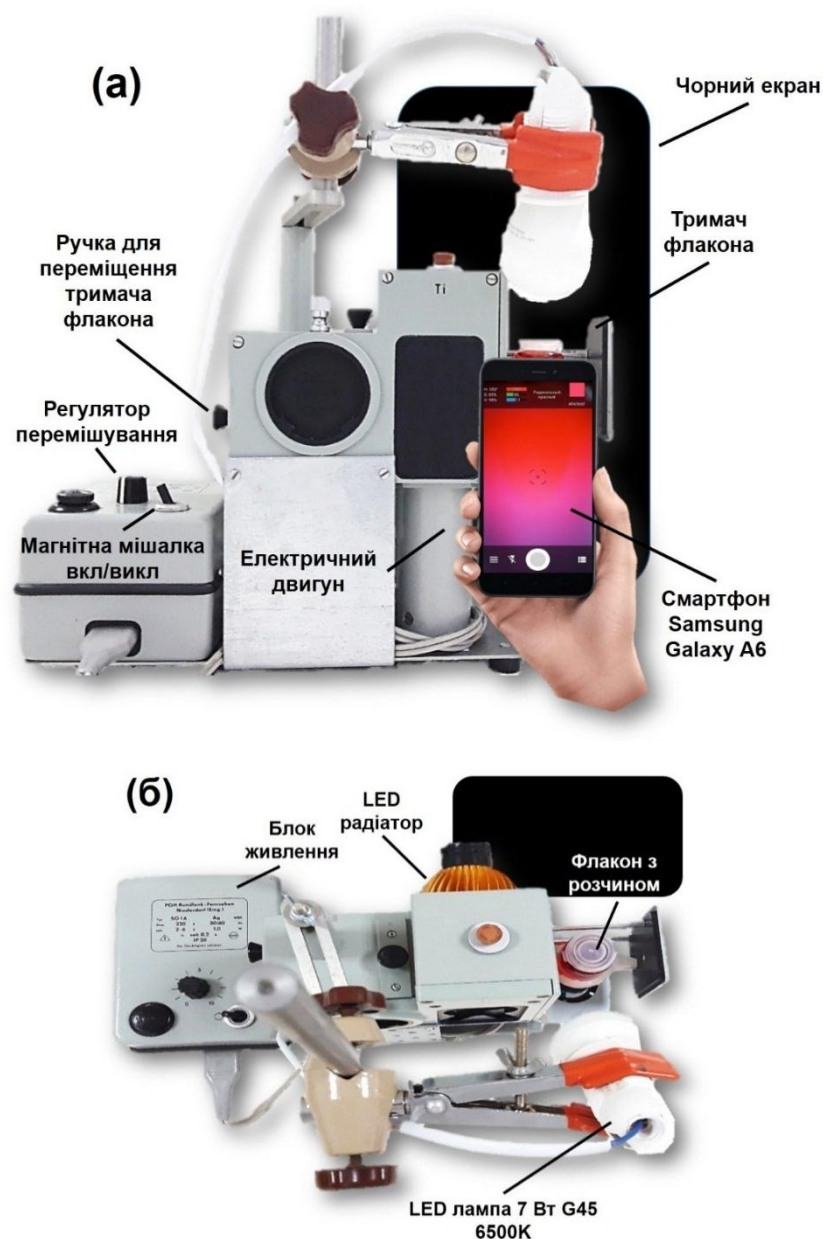


Рис. 2.5 – Мікрофотореактор з відкритим флаконотримачем: вигляд збоку (а) та зверху (б). Смартфон використовується для фіксації зміни кольору реакційної суміші.

В результаті фотодеградації барвника DR23 реакційні суміші змінювали свій колір від яскраво-червоного до брудно-білого. Значення RGB зареєстрованих зображень були отримані за допомогою мобільного додатка

«Спектр» доступного на Play Market. Вимірювання фотодеградації барвника DR23 проводили за допомогою спектрофотометра ULAB 102-UV. Після експерименту з фотодеградацією суспензію фотокаталізатора відокремлювали центрифугуванням при 4000 об/хв протягом 10 хв. Потім вимірювали поглинання надосадового розчину на довжині хвилі (510 нм) в скляних кюветах на 5 мм (Рис. 2.6). Отриманий калібрувальний графік являє собою пряму лінію ($R^2=0,999$) у широкому діапазоні концентрацій від 1 до 100 мг/л барвника DR23. Ступінь фотодеградації барвника розраховували за формулою:

$$\text{Ступінь деградації, \%} = 100 \times (C_0 - C) / C_0, \quad (2.2)$$

де C_0 і C — початкова та кінцева концентрації барвника.

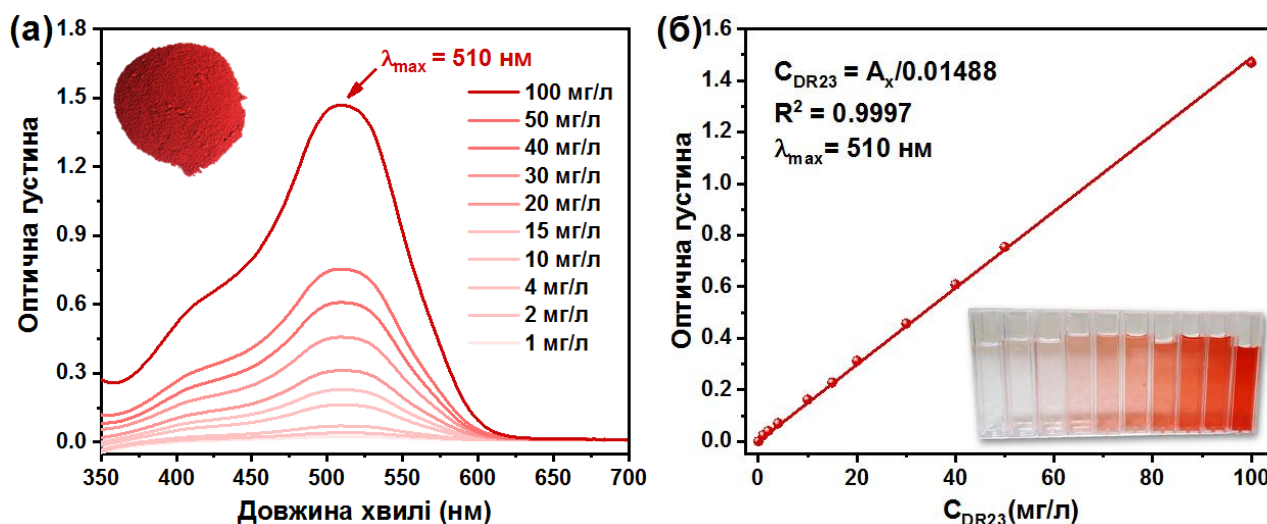


Рис. 2.6 – (а) Спектри розчину DR23 різних концентрацій; (б) залежність оптичної густини при 510 нм (максимум світлопоглинання) від концентрації розчину DR23.

2.6.2. Методика реєстрації фотодеградації барвників в режимі реального часу з використанням люксметра

Для реєстрації фотодеградації барвників в режимі реального часу вперше використано люксметр. Фотокаталітичну активність зразків TiO_2 досліджували

в мікрофотореакторі періодичної дії. Мікрофотореактор представляє собою скляну кювету висотою 50 мм і розмірами основи 20×35 мм. Корпус мікрореактора оснащений магнітною мішалкою для підтримки рівномірного розподілу суспензії TiO_2 у розчині. Корпус мікрофотореактора захищає кювету від впливу навколишнього світла. Об'єм реакційної суспензії становить 25 мл. Два світлодіоди УФ-опромінення були розміщені на відстані 10 мм навпроти більших сторін кювети. Параметри світлодіодів були такими: потужність 5 Вт, кут випромінювання 180° , сила струму 1400 мА. Довжина хвилі випромінювання 365 нм, яка знаходиться в смузі поглинання типового фотокаталізатора TiO_2 [124]. Третя сторона кювети освітлювалася світлодіодом зеленого кольору (525 нм). Вимірювання відбитого світла проводили за допомогою цифрового люксметра DT-1309. Люксметр дозволяє передавати результати вимірювань у режимі реального часу через порт USB (Рис. 2.7). Концентрацію барвників розраховували за записаними значеннями освітленості. Калібрувальні розчини барвників готували з концентраціями 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0 та 5.0 мг/л.

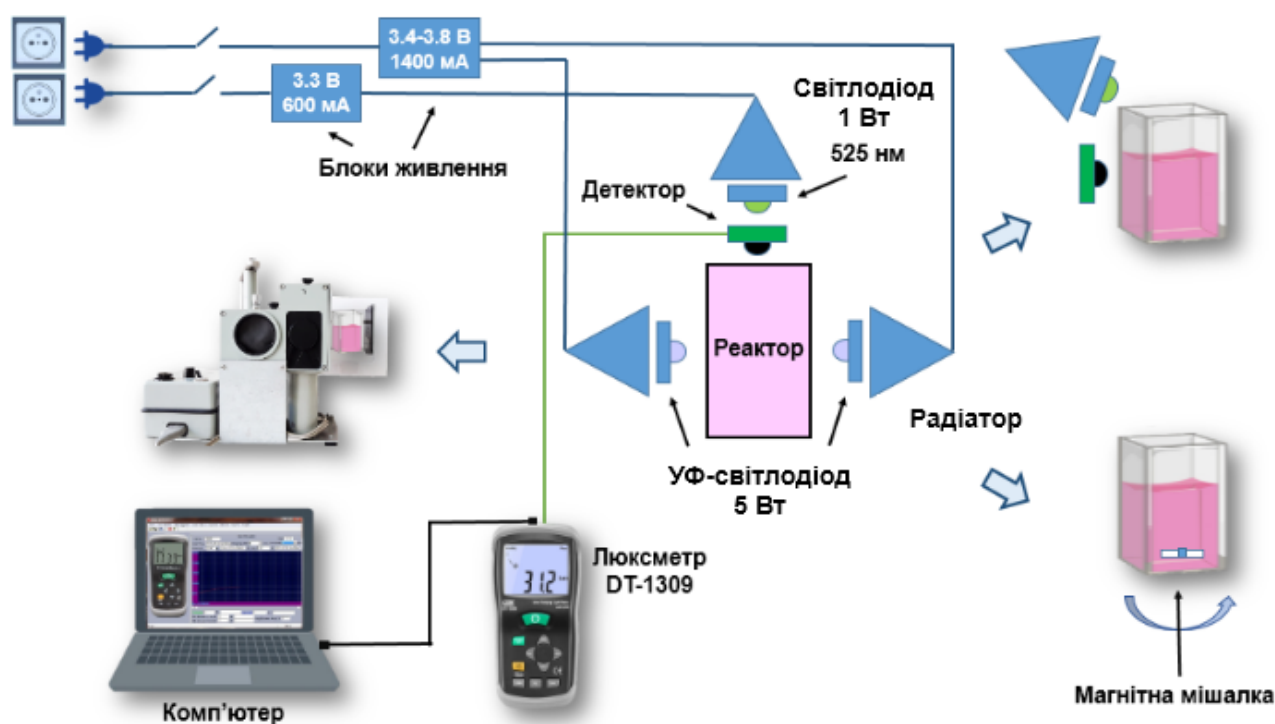


Рис. 2.7 – Схема мікрофотореактора з моніторингом концентрації барвників в режимі реального часу.

Для перевірки надійності запропонованої методики паралельно проводилось визначення концентрації барвників у вихідному та кінцевому розчинах за допомогою УФ-видимої спектрофотометрії на довжинах хвиль, що відповідають максимумам поглинання барвників: $\lambda_{\max}(\text{DR23})=510$ нм; $\lambda_{\max}(\text{Конго червоного})=505$ нм; $\lambda_{\max}(\text{Метилоранжу})=470$ нм. Вихідні розчини барвників для фотокаталітичних експериментів мали концентрацію 5 мг/л (Рис. 2.8 та 2.9).

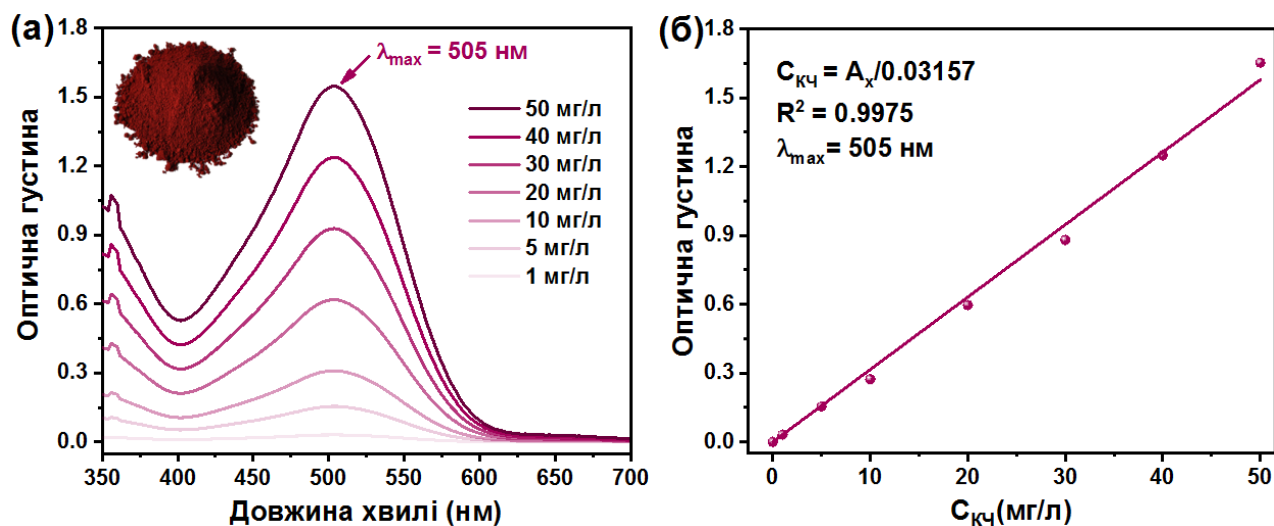


Рис. 2.8 – (а) Спектри розчину Конго червоного різних концентрацій; (б) залежність оптичної густини при 505 нм (максимум світлопоглинання) від концентрації розчину КЧ.

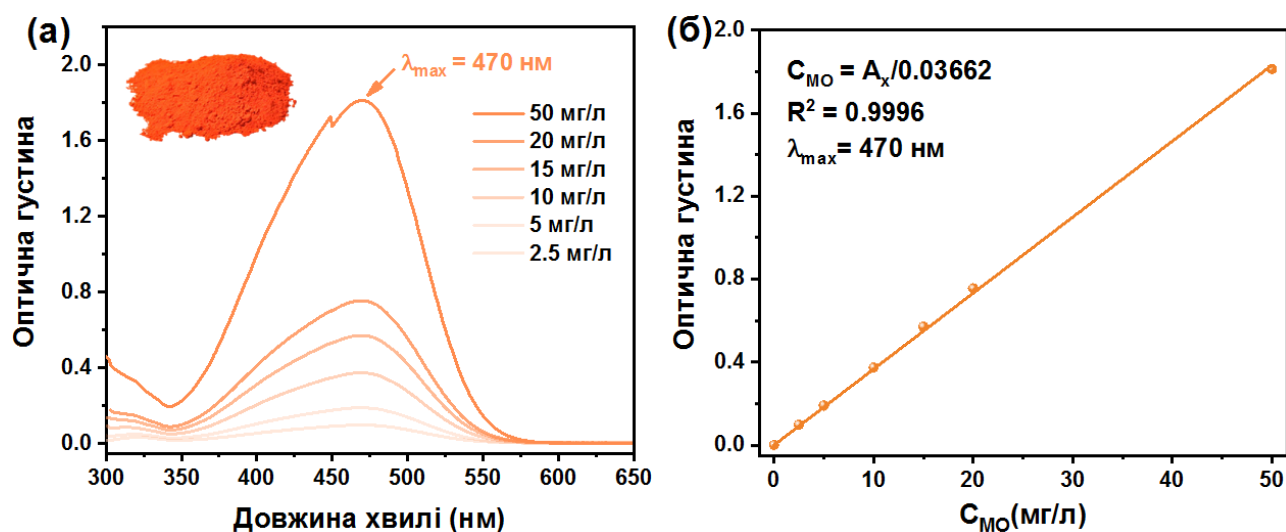


Рис. 2.9 – (а) Спектри розчину Метилоранжу різних концентрацій; (б) залежність оптичної густини при 470 нм (максимум світлопоглинання) від концентрації розчину Метилоранжу.

В таблиці 2.2 наведено експериментальні умови проведення фотокаталітичних досліджень титаноксидних матеріалів представлених в даній роботі.

Таблиця 2.2.

Експериментальні умови визначення фотокаталітичних властивостей титаноксидних матеріалів.

Фотокаталізатор	Умови проведення досліджень	Довжина хвилі опромінення
P25-TiO ₂	[фотокаталізатор] = 0,5-1,5 г/л, [H ₂ O ₂] = 0-10 мМ, [DR23] = 25 мг/л	365 нм (3 Вт)
RM-TiO ₂	[фотокаталізатор] = 1,5 г/л, [H ₂ O ₂] = 0-20 мМ, [КЧ] = 5 мг/л, [МО] = 5 мг/л, [DR23] = 5 мг/л	365 нм (10 Вт)
LT-TiO ₂	[фотокаталізатор] = 0,5 г/л, [H ₂ O ₂] = 0-10 мМ, [КЧ] = 5 мг/л, [МО] = 5 мг/л, [DR23] = 5 мг/л	365 нм (10 Вт)
Жовтий TiO ₂	[фотокаталізатор] = 0,5-1,5 г/л, [H ₂ O ₂] = 0-15 мМ, [КЧ] = 5 мг/л	395 нм (10 Вт)
TiO ₂	[фотокаталізатор] = 0,5-1,5 г/л, [H ₂ O ₂] = 0-5 мМ, [КЧ] = 5 мг/л	365 нм (10 Вт)
TiO ₂ /20AgI	[фотокаталізатор] = 1,5 г/л,	365 нм (10 Вт)
TiO ₂ /30AgI	[КЧ] = 5 мг/л,	395 нм (10 Вт)
TiO ₂ /40AgI	[МО] = 5 мг/л	430 нм (10 Вт)
TiO ₂	[фотокаталізатор] = 1,5 г/л, [H ₂ O ₂] = 0-20 мМ, [КЧ] = 5 мг/л	365 нм (3 Вт)
2Fe-TiO ₂		
5Fe-TiO ₂		
10Fe-TiO ₂		
15Fe-TiO ₂		
20Fe-TiO ₂		

Механізм кінетики фотодеградації КЧ було вивчено з використанням кінетичного рівняння першого порядку, де швидкість деградації залежить від кількості молекул барвника в розчині [125]:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -kt, \quad (2.3)$$

де C_0 — початкова концентрація КЧ, а C_t — концентрація КЧ в розчині в момент часу t , k — константа швидкості реакції [126]. Константи швидкості реакції розраховували графічним методом. Кінцеві концентрації барвника визначали за допомогою UV-Vis спектрофотометрії, щоб отримати точні дані про ступінь деградації барвників.

2.6.3 Циклічні випробування фотокаталітичної активності зразків TiO_2

Стабільність роботи фотокаталізаторів визначали шляхом повторного додавання концентрованих розчинів барвника та H_2O_2 (деталі експерименту описано в п. 2.6.2). Після повної фотодеградації барвника під дією УФ-опромінення, H_2O_2 та фотокаталізатора, додавали нову дозу вихідного розчину барвника та повторювали цикл фотодеградації. Циклічні випробування були проведені для фотокаталізаторів: RM- TiO_2 , LT- TiO_2 та TiO_2 отриманого термолітичним методом. Реєстрація кінетики фотодеградації барвника здійснювалася з використанням люксметра.

2.7. Методика дослідження токсичності очищеної води

Визначення токсичності очищеної води є важливим етапом контролю її якості, оскільки це дозволяє оцінити потенційну небезпеку для живих організмів і людей. Аналіз токсичності очищеної води допомагає оцінити її придатність для пиття, зрошення чи використання у промислових цілях. Гостру екотоксичність

води визначали за допомогою організмів *D. magna* згідно з методикою, описаною в ISO 6341:2012 [127]. Десять новонароджених особин *D. magna* (6–24 годин) були використані для кожного з трьох повторів. Усі тести проводили при температурі $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Через 24 та 48 годин експозиції реєстрували кількість нерухомих організмів. Контрольним розчином служила відстояна вода. Результати виражали через ступінь смертності у % та розраховували значення EC_{50} за 24 та 48 годин експозиції.

2.8. Математичне моделювання двофакторного експерименту

Для детального вивчення ефективності фотокаталізаторів важливо було дослідити вплив змінних параметрів процесу. Незалежними змінними були: концентрація H_2O_2 (А) та наважка фотокаталізатора (В). Залежними змінними були константа швидкості реакції та кінцевий ступінь фотодеградації барвника. В рамках вивчення фотокаталітичних властивостей P25-TiO_2 , було створено дизайн експерименту, який складався з тридцяти п'яти експериментальних точок (Таблиця 2.3). З метою дослідження максимуму фотоактивності TiO_2 , отриманого термолітичним розкладом аквакомплексу $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{3+} \cdot 3\text{Cl}^-$, було проведено 12 експериментів згідно з основною матрицею, наведеною в таблиці 2.3. У таблиці 2.3 наведено діапазони та рівні незалежних параметрів А і В.

Дані запропонованих моделей були проаналізовані на достовірність та придатність за допомогою дисперсійного аналізу (ANOVA). Експерименти виконувалися випадковим чином, щоб уникнути системної помилки. Концентрація барвника та об'єм розчину 25 мл зберігалися постійним для всіх експериментів. Всі розрахунки проведено за допомогою програмного забезпечення Design Expert V8.0.6.

Таблиця 2.3.

Незалежні параметри та їх значення.

Незалежні параметри	Символ	Значення						
P25-TiO₂								
[фотокаталізатор] (г/л)	A	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5		
[H ₂ O ₂] (мМ)	B	0,0	0,5	1,0	2,5	5,0	7,5	10
TiO₂, отриманий термолітичним методом								
[фотокаталізатор] (г/л)	A	0,5	1,0	1,5				
[H ₂ O ₂] (мМ)	B	0,0	0,5	2,0	5,0			

Розділ 3. Структура, морфологія та каталітичні властивості наночастинок складу $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$

3.1. X-променевий аналіз наночастинок $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$

На рис. 3.1-а представлено X-променеві дифрактограми синтезованих наночастинок $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ (де $x = 0,0; 0,02; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25$). Всі піки відповідають кубічній структурі шпінелі, що підтверджує утворення чистого добре закристалізованого манган-допованого магнетиту. Відсутність будь-яких домішок свідчить про успішне застосування методу синтезу для отримання наночастинок $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$. Спостережувані піки відповідають площинам ґратки (111), (220), (311), (222), (400), (422), (333), (440) структури феритної шпінелі (JCPDS № 74-2403). Для аналізу X-променевиx даних було використано уточнення Рітвельда за допомогою програмного забезпечення FullProf. Параметри комірки синтезованих манган допованих зразків представлено на рис. 3.1-б. Зі збільшенням вмісту іонів Mn^{2+} спостерігається зростання сталої ґратки (а) від 8,37 до 8,386 Å (коефіцієнт кореляції Пірсона $r=0,863$). Структура шпінелі належить до просторової групи Fd-3m (225 група симетрії), де 32 іони оксигену утворюють кубічний щільноупакований каркас з тетраедричних та октаедричних порожнин (А- та В-порожнини відповідно). Для манган допованих магнетитів часто спостерігається змішана структура [128, 129] $(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Fe}_\delta)_\text{A}[\text{Mn}_\delta\text{Fe}_{2-\delta}]_\text{B}\text{O}_4$, де параметр ступеня інверсії δ описує кількість двовалентних іонів в октаедричних (В) порожнинах. В той же час, вузький діапазон Mn-заміщення ($0 \leq x \leq 0,25$) дозволяє стверджувати, що локалізація іонів мангану в тетраедричних порожнинах кристалічної комірки шпінелі є домінуючою. Це пояснюється моделлю формування структури шпінелі з щільною упаковкою та більшим розміром тетраедрично координованих іонів Mn^{2+} (0,80 Å) [130] в порівнянні з іонним радіусом Fe^{2+} (0,77 Å) [131].

Зростання ступеня заміщення (x) спричиняє зміну повної ширини піку (311) на половині максимуму, що у свою чергу зумовлює зміну розміру

кристалітів (Рис. 3.1-в). Найінтенсивніший пік (311) було використано для розрахунку середнього розміру кристалітів (D_s) за формулою Шеррера: $D_s = \frac{K_s \lambda}{\beta \cos \theta}$, де λ - довжина хвилі X-променевого випромінювання; β - інтегральна ширина (ширина піку на його піввисоті); θ - кут Брегга, $K_s = 0,89$ для сферичних кристалітів. Значення інтегральної ширини β розраховували, як $\beta = \sqrt{\beta_{\text{експ}}^2 - \beta_i^2}$, де β_i та $\beta_{\text{експ}}$ - інструментальна інтегральна ширина, яка враховує апаратну функцію приладу та ширина піку (311) на його піввисоті, відповідно.

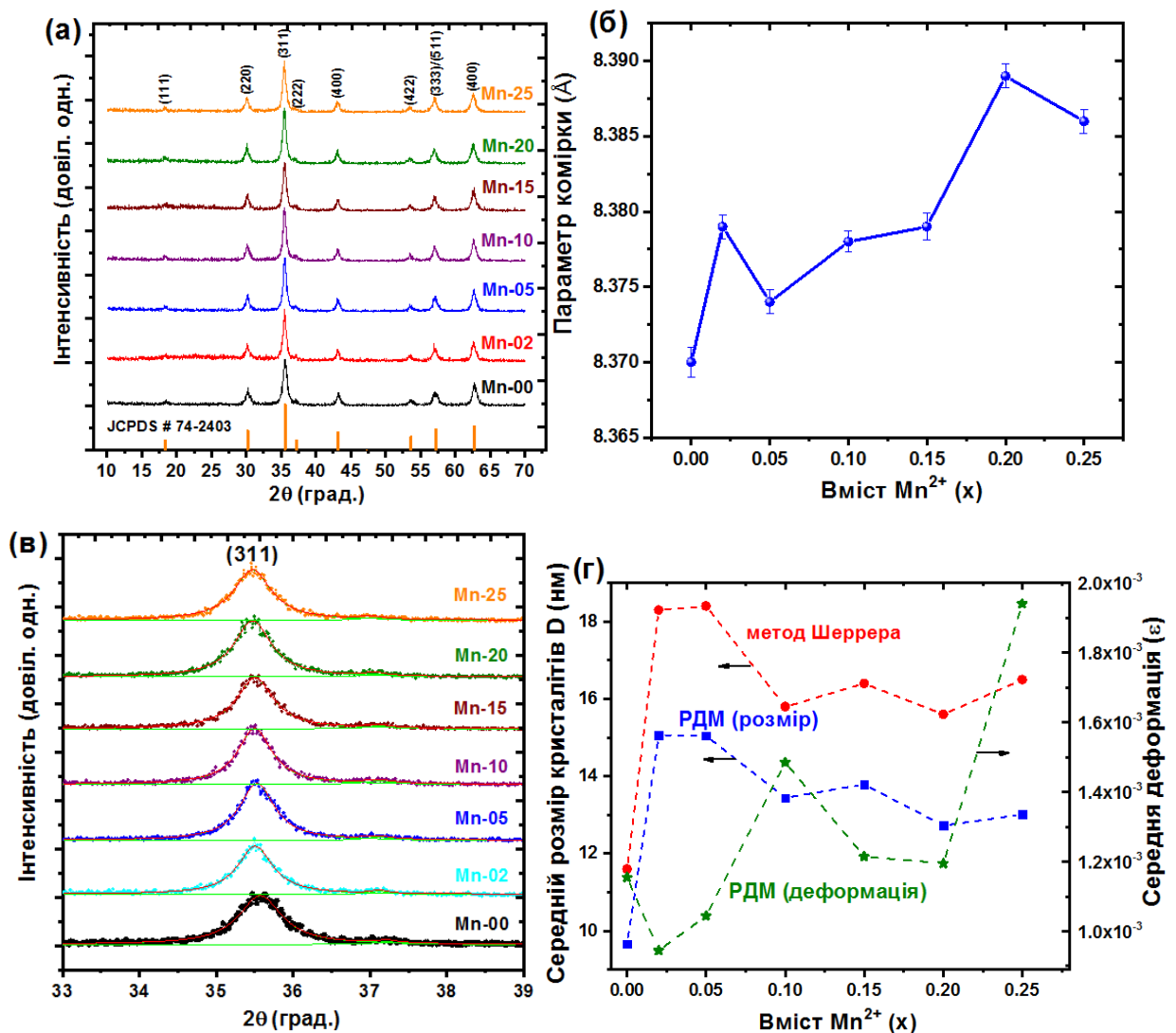


Рис. 3.1 – (а) X-променеві дифрактограми синтезованих зразків Fe_{3-x}Mn_xO₄; (б) залежність розмірів комірки від вмісту іонів Mn²⁺; (в) ширина піків (311) та (г) середній розмір кристалітів, розрахований методами Шеррера та РДМ, а також розрахункові значення мікродеформацій, в залежності від ступеня заміщення іонів Mn²⁺ (x).

Встановлено, що розмір кристалітів різко зростає для мінімальних ступенів заміщення іонів Mn^{2+} на Fe^{2+} ($x = 0,02$ та $0,05$). Проте зі збільшенням вмісту іонів Mn^{2+} x більше $0,05$ спостерігається зменшення розмірів кристалітів (Рис. 3.1-г). Для перевірки отриманих результатів та врахування впливу власних мікродеформацій на дифракційні профілі було застосовано розмірно-деформаційний метод (РДМ) [132–134]. Аналіз РДМ ґрунтується на лінеаризації наступного рівняння: $(d_{hkl}\beta_{hkl} \cos(\theta) / \lambda)^2 = \frac{K_{РДМ}}{D_{РДМ}} (d_{hkl})^2 \beta_{hkl} \cos(\theta) / \lambda + (2\varepsilon)^2$, де $D_{РДМ}$ - середній розмір кристалітів, d_{hkl} - міжплощинна відстань для площини (hkl), ε - власна деформація, а $K_{РДМ}$ дорівнює $0,75$ для сферичних кристалітів. На рис. 3.1-г представлено залежність $D_{РДМ}$ та ε від ступеня заміщення магнетиту іонами Mn^{2+} . Розміри кристалітів розраховані за методом РДМ досягають менших значень порівняно з D_s (Рис. 3.1-в), але загальна закономірність зміни розмірів кристалітів свідчить про правильність використаного методу. У отриманих зразках $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ спостерігається зростання значень мікродеформацій ε зі збільшенням ступеня заміщення (Рис. 3.1-г). Спостерігається кореляція з $r=0,728$ між значеннями x та ε . Виявлено, що початкове заміщення іонів Mn^{2+} на Fe^{2+} значно покращує активність каталізаторів $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ та існує кореляція між розміром кристалітів і каталітичною активністю (Рис. 3.2).

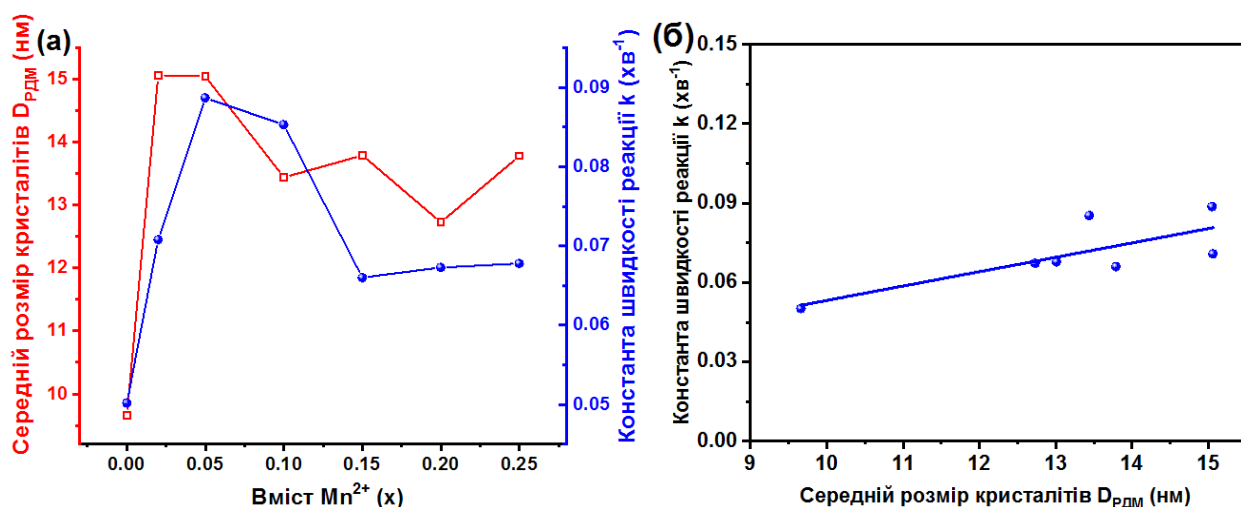


Рис. 3.2 – (а-б) Кореляція між величинами $D_{РДМ}$ та k (константа швидкості реакції розкладу окситетрацикліну) для синтезованих зразків $Fe_{3-x}Mn_xO_4$, з коефіцієнтом Пірсона $r=0,769$.

3.2. Месбауерівська спектроскопія наночастинок $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$

На рис. 3.3 наведено месбауерівські спектри, отримані за кімнатної температури, ($T = 293 \pm 2$ К) для зразків $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$. Отримані спектри утворені розширеними секстетами без центрального дублету. Для синтезованих феритів не спостерігається надпарамагнітної релаксації, тому час життя збудженого стану ядра ^{57}Fe ($\tau_{\text{Fe}} = 142$ нс) перевищує час релаксації Нееля τ_{N} ($\tau_{\text{Fe}} \geq \tau_{\text{N}}$). Час Нееля розраховується з рівняння $\tau_{\text{N}} = \tau_0 \exp(K_{\text{eff}}V/(kT))$, де $\tau_0 \approx 10^{-9}$ с, K_{eff} – ефективна константа магнітокристалічної анізотропії, V - об'єм наночастинки, T - температура. Експериментальні дані відповідають випадку $\tau_{\text{Fe}} \geq \tau_0$, що дозволяє визначити нижню межу розміру кристалітів.

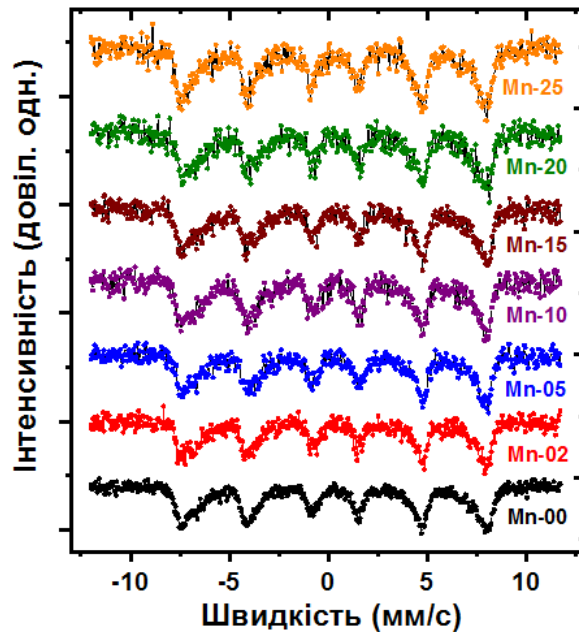


Рис. 3.3 – Месбауерівські спектри синтезованих феритів наночастинок $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ з вмістом мангану $0,00 \leq x \leq 0,25$.

Значення магнітокристалічної анізотропії манган допованого магнетиту можна розрахувати, використовуючи лінійну комбінацію внесків всіх катіонів, розташованих в тетраедричних і октаедричних порожнинах кубічної структури шпінелі: $K_{\text{eff}} = (1 - x)K_{\text{Mn}}^A + xK_{\text{Fe}}^A + 2K_{\text{Fe}}^B$, де $K_{\text{Fe}}^A = -11,8 \cdot 10^5$ Дж/м³ та $K_{\text{Fe}}^B = 1,78 \cdot 10^5$ Дж/м³ [135]. Значення K_{eff} дозволяє розрахувати $K_{\text{Mn}}^A = -3,55 \cdot 10^5$

Дж/м³. В результаті визначені значення ефективних констант анізотропії Fe_{3-x}Mn_xO₄ для x від 0 до 0,25 знаходяться в діапазоні (6,1-8,2)·10⁵ Дж/м³. Пороговий діаметр сферичних суперпарамагнітних феритних частинок, розрахований месбауерівським методом, становить 4,2–4,6 нм, що добре узгоджується з результатами X-променевого аналізу.

3.3. Каталітична активність наночастинок Fe_{3-x}Mn_xO₄ під час окиснення окситетрацикліну

Ступінь деградації окситетрацикліну (ОТЦ) був важливим показником для оцінки активності серії синтезованих каталізаторів (з різними молярними співвідношеннями Mn²⁺/Fe²⁺: 0,0:1,0, 0,02:0,98, 0,05:0,95, 0,1:0,9, 0,15:0,85, 0,20:0,8, 0,25:0,75) (Рис. 3.4). Процеси деградації ОТЦ синтезованими каталізаторами описано кінетичною моделлю першого порядку. ОТЦ не розкладався в реакційній системі без каталізатора, оскільки лише наявність каталізатора спричиняє радикальний розклад H₂O₂. H₂O₂ виступає, як природний окисник у системах деградації ОТЦ [136]. Синтезовані каталізатори Fe_{3-x}Mn_xO₄ з однаковою дозою 3 г/л, проявили різну активність під час деградації ОТЦ. Оскільки доза каталізаторів 3 г/л була достатньою для повного розкладу ОТЦ за 90 хвилин реакції, її було обрано для всіх наступних експериментів. Всі зразки показали незначну здатність до адсорбції молекул ОТЦ (< 2%). Ефективність деградації ОТЦ, поступово зростала зі збільшенням стехіометричного співвідношення Mn²⁺/Fe²⁺ від 66% до 87% (Рис. 3.4 а-б). Спостерігається, що в системі каталізатор / H₂O₂, ОТЦ (5 мг/л) швидко деградує протягом перших 10 хвилин, а потім ефективність деградації повільно зменшується. Найактивнішим зразком виявився Fe_{2,95}Mn_{0,05}O₄, ступінь деградації ОТЦ становить 86,76%, а константа швидкості реакції 0,0887 хв⁻¹. Другим за ефективністю був зразок Fe_{2,9}Mn_{0,1}O₄, ступінь деградації ОТЦ 80,88%, а константа швидкості реакції 0,0853 хв⁻¹. Для детального дослідження ефективності деградації ОТЦ під впливом різних експериментальних умов, були використані каталізатори

$\text{Fe}_{2,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_4$ та $\text{Fe}_{2,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_4$ з найвищою активністю серед семи синтезованих каталізаторів. Цей результат свідчить про те, що різні комбінації Fe^{2+} та Mn^{2+} проявляють значний синергічний ефект для каталітичного розкладу поліютантів [73, 137]. Тісна взаємодія між Mn^{2+} і Fe^{2+} значно покращує каталітичні характеристики каталізаторів, за рахунок збільшення кількості активних центрів для активації H_2O_2 [138].

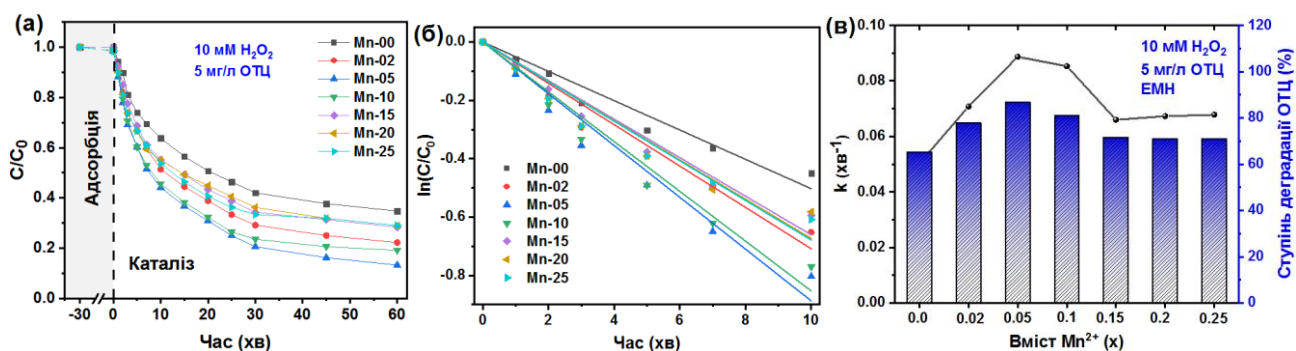


Рис. 3.4 – (а) Каталітична активність наночастинок $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ щодо розкладу ОТЦ; (б) напівлогарифмічне перетворення кінетичних кривих; (в) значення константи швидкості окиснення ОТЦ та ефективність видалення ОТЦ.

Каталітичну активність зразка $\text{Fe}_{2,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_4$ перевірено шляхом зміни вихідних концентрацій ОТЦ (3, 5, 7, 10 мг/л) і H_2O_2 (10, 20, 30 мМ) під дією електромагнітного нагріву (ЕМН). На рис. 3.5 а-в показано кінетичні криві розкладу ОТЦ каталізатором $\text{Fe}_{2,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_4$ при різних концентраціях ОТЦ і H_2O_2 . Ефективність адсорбційного видалення ОТЦ з розчину є незначною ($< 2\%$), порівняно з каталітичним видаленням ОТЦ, в присутності H_2O_2 . Повний розклад ОТЦ спостерігався протягом 90 хв при дії електромагнітного нагріву та сталої концентрації каталізатора $\text{Fe}_{2,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_4$ (3 г/л). Швидкість видалення поступово зростає із збільшенням концентрації H_2O_2 від 10 до 30 мМ. Криві розкладу ОТЦ описані кінетичною моделлю першого порядку (Рис. 3.5 г-д).

Константа швидкості реакції першого порядку (k) збільшувалася від 0,1099 до 0,2390 хв^{-1} при початковій концентрації ОТЦ 3 мг/л (Рис. 3.6). Як і очікувалося, константа швидкості реакції зменшувалася від 0,2390 до 0,0574 хв^{-1} зі зростанням початкової концентрації ОТЦ від 3 до 10 мг/л, в присутності H_2O_2

- 30 мМ. Подібна тенденція спостерігається і для інших концентрацій H_2O_2 (Рис. 3.6). Початкова концентрація ОТЦ 10 мг/л, різко зменшує площу контакту каталізатора з молекулами H_2O_2 , відповідно ефективність окиснення ОТЦ зменшується до 53,5%.

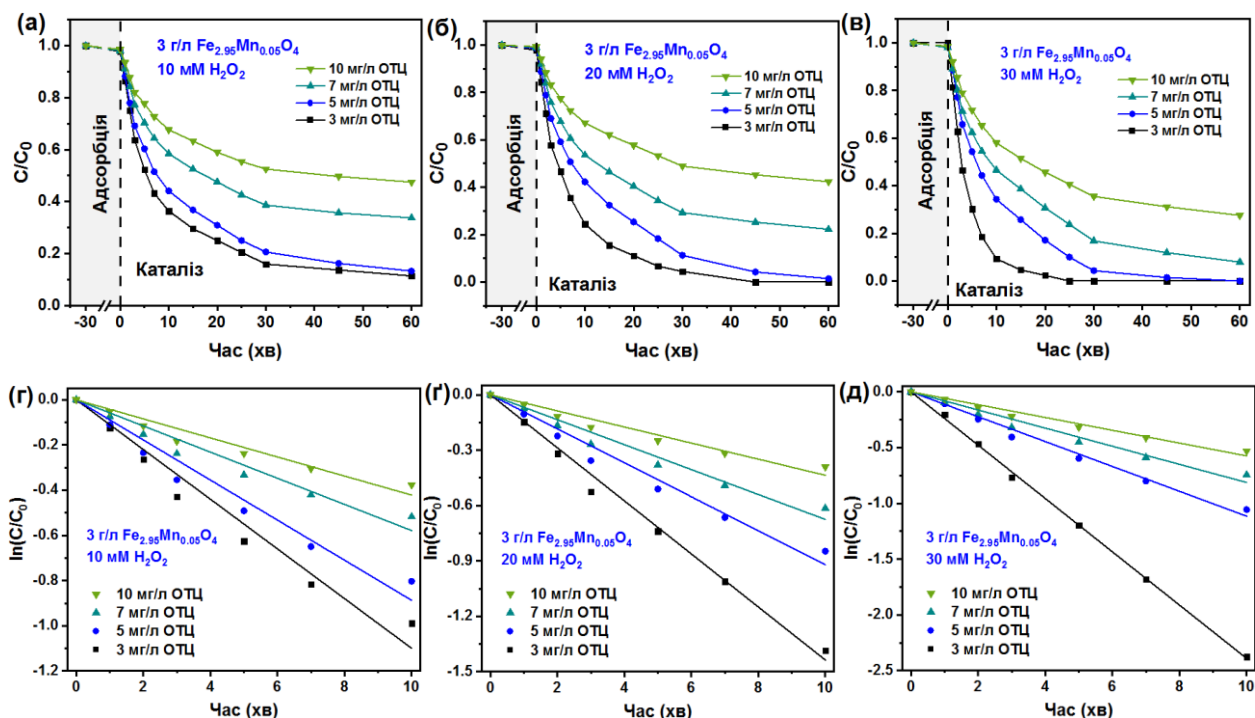


Рис. 3.5 – (а-в) Зміна концентрації ОТЦ в залежності від часу реакції в присутності каталізатора $\text{Fe}_{2.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_4$; (г-д) опис кінетичних кривих моделлю першого порядку.

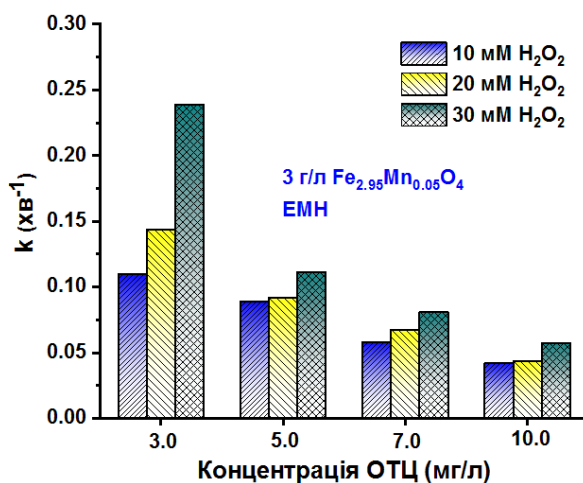


Рис. 3.6 – Значення константи швидкості в залежності від концентрації ОТЦ в присутності каталізатора $\text{Fe}_{2.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_4$ та електромагнітного поля.

Для підтвердження впливу електромагнітного нагріву на ефективність розкладу ОТЦ, було проведено додаткові дослідження за наступних експериментальних умов: концентрація ОТЦ 5 мг/л і концентрація H_2O_2 10, 20 та 30 мМ (Рис. 3.7 а-б). Оскільки, термічна активація розкладу H_2O_2 під дією ЕМН, є ефективним методом генерації вільних радикалів спостерігається покращений розклад забруднюючих речовин [139]. Підвищення температури сприяло покращенню ефективності каталітичного окиснення ОТЦ. При тому, що збільшення концентрації H_2O_2 до 30 мМ викликало збільшення ефективності деградації ОТЦ. Найбільше значення константи швидкості реакції $0,1114 \text{ хв}^{-1}$, спостерігалось для концентрації H_2O_2 30 мМ та включеному електромагнітному нагріву (Рис. 3.7-в).

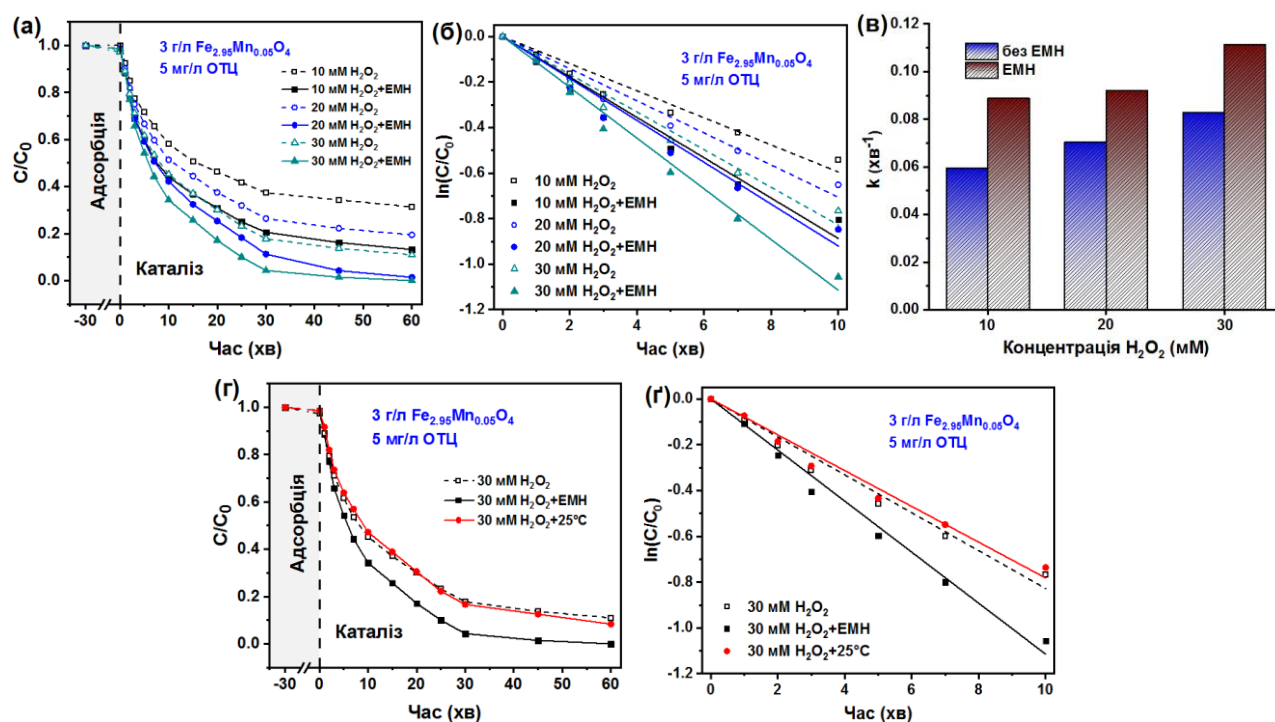


Рис. 3.7 – (а) Каталітична активність наночастинок $Fe_{2,95}Mn_{0,05}O_4$ щодо розкладу ОТЦ без та під дією ЕМН; (б) напівлогарифмічні перетворення кінетичних кривих; (в) константи швидкості реакції розкладу ОТЦ з $Fe_{2,95}Mn_{0,05}O_4$; (г) каталітична активність наночастинок $Fe_{2,95}Mn_{0,05}O_4$ у розкладі ОТЦ без ЕМН, під дією ЕМН та при нагріванні до $25^\circ C$ на водяній бані; (г) напівлогарифмічні перетворення кінетичних кривих.

Протягом часу реакції 90 хв спостерігалось 100% руйнування молекул ОТЦ за допомогою каталізатора $\text{Fe}_{2,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_4$. Електромагнітний нагрів дозволяв збільшити температуру реакційної суміші до 25 °С. Аналогічний нагрів реакційної суміші до 25 °С на водяній бані, видимого ефекту на розклад ОТЦ не проявив. Ефективність розкладу 5 мг/л ОТЦ з ЕМН, без ЕМН та з нагрівом на водяній бані становить 100, 89.1 та 91.7 %, відповідно (Рис. 3.7-г). Ці результати продемонстрували, що каталізатор $\text{Fe}_{2,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_4$ виявляє Фентон-подібну активність, яка може бути покращена за допомогою електромагнітного нагріву.

В роботі досліджено ефективність ще одного активного каталізатора $\text{Fe}_{2,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_4$ змінюючи концентрацію ОТЦ та H_2O_2 (Рис. 3.8-а). Для всіх експериментів час встановлення адсорбційно-десорбційної рівноваги тривав протягом 30 хв. Як і очікувалося, збільшення початкової концентрації ОТЦ, поступово знижує ефективність його каталітичного розкладу. Найбільша ефективність окиснення (100 %) досягалась протягом 60 хвилин, коли концентрація ОТЦ становила 3 мг/л, а концентрація H_2O_2 30 мМ. Проте, коли концентрація ОТЦ становить 10 мг/л, ефективність деградації зменшується до 68,3 %. Як видно на рис. 3.8-а, збільшення концентрації H_2O_2 від 10 до 30 мМ, підвищувало каталітичну активність зразка $\text{Fe}_{2,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_4$. При збільшенні концентрації H_2O_2 до 30 мМ спостерігається найвища швидкість деградації ОТЦ. Проте, навіть при низькій концентрації H_2O_2 10 мМ, 86,7% молекул ОТЦ ($[\text{ОТЦ}]_0 = 3$ мг/л) можна було видалити за 60 хв. Ймовірна причина полягала в тому, що зниження густини поверхнево-адсорбованих молекул H_2O_2 , зменшувало концентрацію утворених радикалів на межі поділу тверде тіло–рідина.

На рис. 3.9 показано константи швидкості реакції зразка $\text{Fe}_{2,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_4$ при різних початкових концентраціях ОТЦ (3–10 мг/л). В межах тестового діапазону (3–10 мг/л), щонайменше 68,3% ОТЦ може бути розкладено через 90 хвилин, що свідчить про те, що каталізатор $\text{Fe}_{2,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_4$ можна використовувати для розкладу забруднюючих речовин.

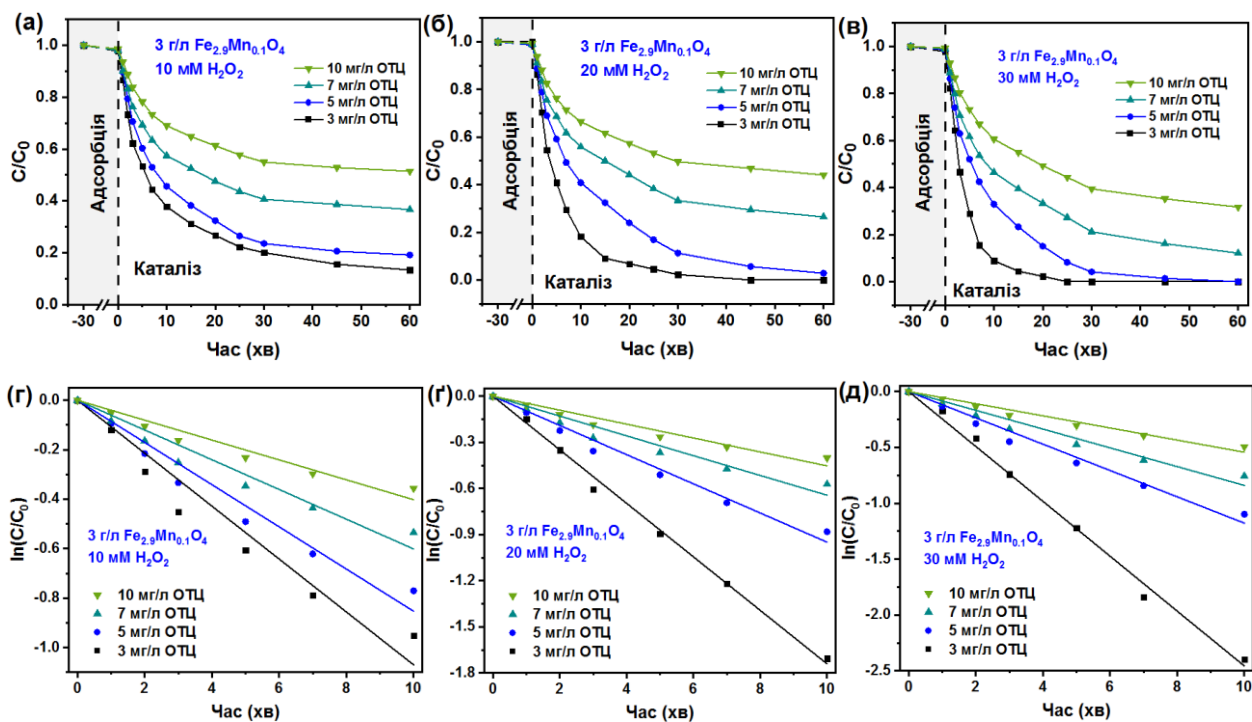


Рис. 3.8 – (а-в) Зміна концентрації ОТЦ в залежності від часу реакції в присутності каталізатора $\text{Fe}_{2,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_4$; (г-д) опис кінетичних кривих моделлю першого порядку.

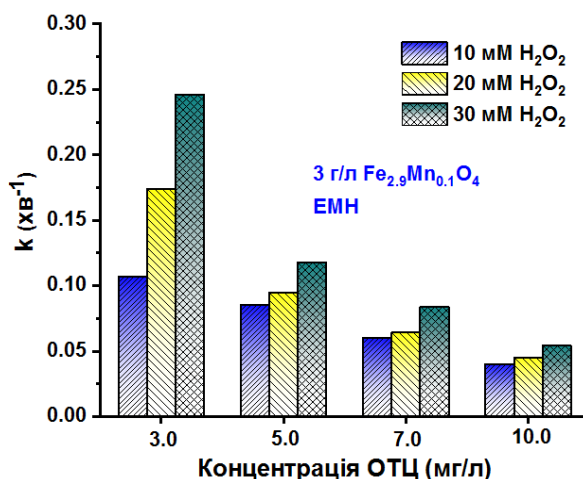


Рис. 3.9 – Значення константи швидкості в залежності від початкової концентрації ОТЦ в присутності каталізатора $\text{Fe}_{2,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_4$ та електромагнітного поля.

Під впливом електромагнітного нагріву реакційне середовище з каталізатором $\text{Fe}_{2,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_4$ нагрівається до $25\text{ }^\circ\text{C}$. Як і для зразка $\text{Fe}_{2,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_4$, ефективність деградації ОТЦ зростає зі збільшенням температури реакції. Вплив

електромагнітного нагріву на ефективність розкладу ОТЦ, досліджували для трьох концентрацій H_2O_2 : 10, 20 та 30 мМ (Рис. 3.10 а-б). Розраховані значення константи швидкості окиснення ОТЦ представлено на рис. 3.10-в. Ефективність розкладу ОТЦ 5 мг/л становить 100% в присутності 30 мМ H_2O_2 та електромагнітного нагріву (Рис. 3.10-г). Проте, при нагріві на водяній бані до температури 25 °С, кінцева ефективність деградації ОТЦ становила 86% за 90 хвилин. Ці результати підтвердили вплив електромагнітного нагріву на активацію каталізатора $Fe_{2,9}Mn_{0,1}O_4$, під час радикального розкладу H_2O_2 .

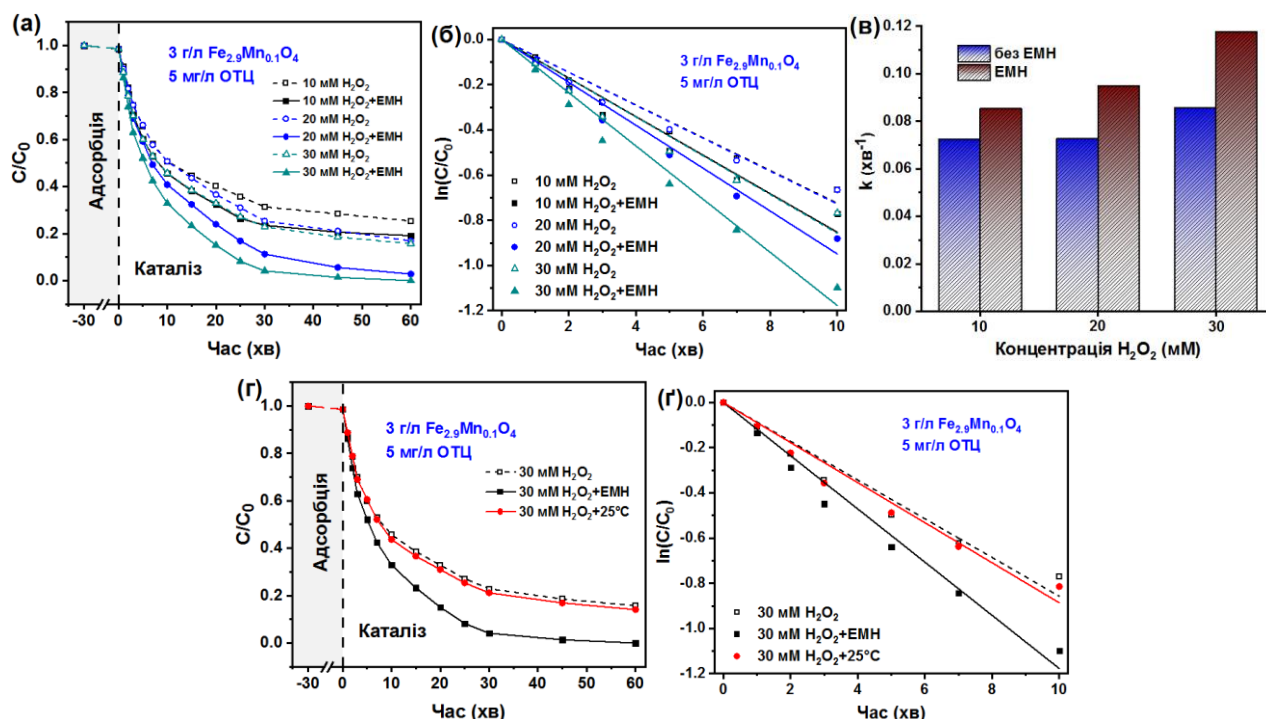


Рис. 3.10 – (а) Каталітична активність наночастинок $Fe_{2,9}Mn_{0,1}O_4$ щодо розкладу ОТЦ без та під дією ЕМН; (б) напівлогарифмічні перетворення кінетичних кривих; (в) константи швидкості реакції розкладу ОТЦ в присутності $Fe_{2,9}Mn_{0,1}O_4$; (г) каталітична активність наночастинок $Fe_{2,9}Mn_{0,1}O_4$ у розкладі ОТЦ без ЕМН, під дією ЕМН та при нагріванні до 25°C на водяній бані; (е) напівлогарифмічні перетворення кінетичних кривих.

3.3.1. Дослідження швидкості утворення гідроксильних радикалів

Для підтвердження формування гідроксильних радикалів Mn-допованими магнетитами було проведено експерименти з окиснення о-фенілендіаміну (ОФД)

до 2,3-діамінофеназину (ДАФН). Ефективність утворення ДАФН підтверджувалося зміною оптичної густини на довжині хвилі 450 нм. На рис. 3.11а,б представлені спектральні зміни вихідних розчинів ОФД в присутності синтезованих каталізаторів $Fe_{3-x}Mn_xO_4$. Завдяки слабкокислому характеру поверхні каталізаторів ОФД адсорбується, реагує з гідроксильними радикалами та утворюється ДАФН, що зумовлює зміну світлопоглинання розчину на довжині хвилі 450 нм. Кінетичні дослідження виконували на початковій стадії реакції тривалістю 20 хвилин. Для забезпечення точності розрахунків урахували значення оптичної густини, що не перевищують 0,3. Швидкість утворення ДАФН суттєво залежить від складу каталізаторів $Fe_{3-x}Mn_xO_4$. Найбільш активними є ферити з молярними частками марганцю 0,05 і 0,1. Це підтверджує висновок, що саме ці молярні частки забезпечують максимальну активність у процесах деградації окситетрацикліну. Результати цих експериментів демонструють, що Mn-доповані магнетити ефективно генерують гідроксильні радикали, які відіграють основну роль у деградації ОТС, підтверджуючи радикальний механізм окиснення.

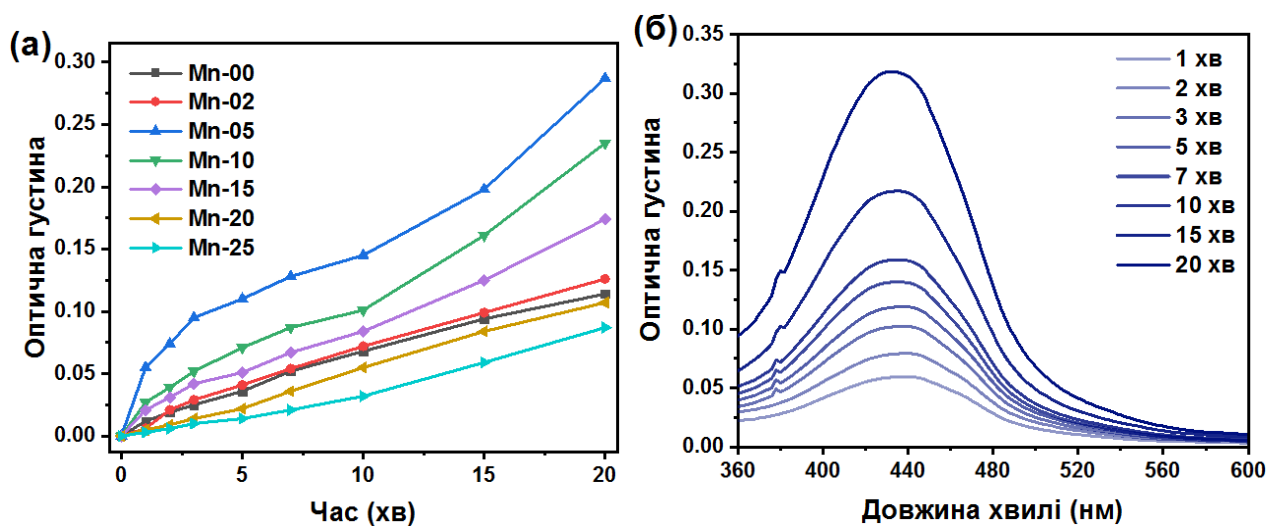


Рис. 3.11 – (а) Зміна оптичної густини розчину ОФД у присутності синтезованих каталізаторів $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ (20 мг) та H_2O_2 (10 мМ) з часом; (б) спектральні зміни, що відображають окиснювальне перетворення ОФД за участю каталізатора Mn-05.

Ймовірний механізм розкладу окситетрацикліну (ОТЦ) розпочинається зі стадії відщеплення атома водню від гідроксильної групи, зв'язаної з атомом карбону, що призводить до утворення ангідро-окситетрацикліну (АОТЦ) [140]. У слабкокислих умовах (рН 4–6,5) цей проміжний продукт швидко перетворюється на α -АОТЦ або β -АОТЦ, залежно від структурної конфігурації. Подальше окиснення α -АОТЦ чи β -АОТЦ викликає реакцію розкриття кільця, в результаті чого утворюється 3-гідроксициклогексанон (Рис. 3.12). Цей проміжний продукт є чутливим до атаки гідроксильних радикалів ($\cdot\text{OH}$), що призводить до повної мінералізації молекули з утворенням — діоксиду вуглецю (CO_2) і води (H_2O). Цей механізм описує послідовний процес деструкції молекули ОТЦ за участі гідроксильних радикалів, які виступають потужними окисниками в реакції.

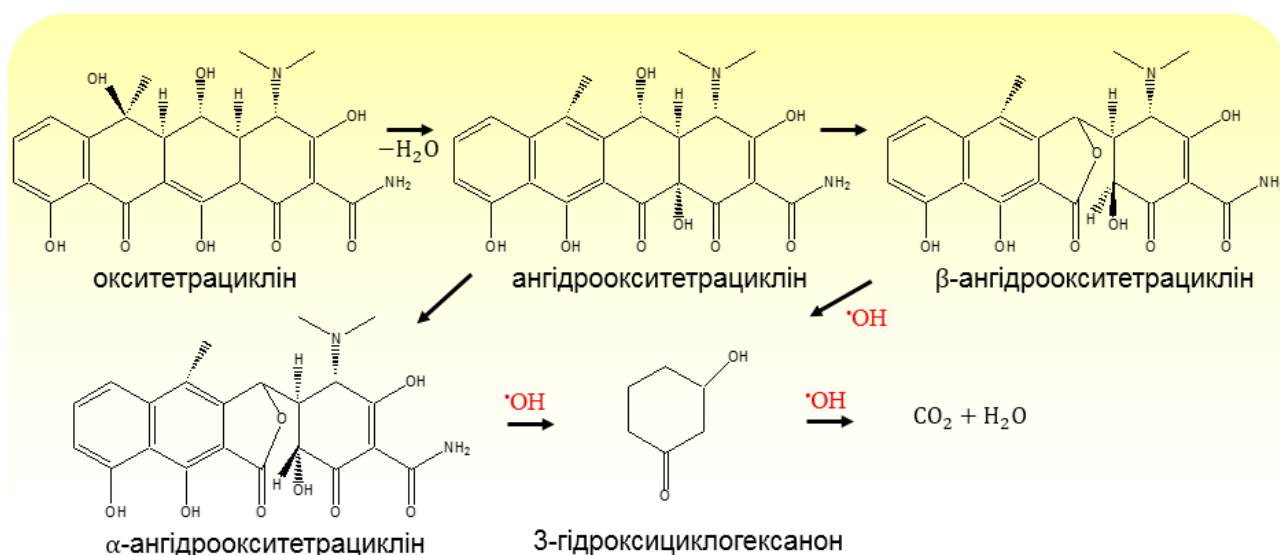


Рис. 3.12 – Прогнозований механізм деградації ОТЦ гідроксильними радикалами ($\cdot\text{OH}$) [140].

3.3.2. Каталітична активність синтезованих каталізаторів $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ під час інактивації бактерій

Експерименти на визначення антибактеріальної здатності каталізаторів, допованих манганом представлені на рис. 3.13-а. Кінетику інактивації бактерій *E. coli* досліджували в межах від 0 до 135 хв. Концентрація пероксиду водню

дорівнювала 20 мМ, а початкове бактеріальне навантаження становило 10^4 КУО/мл. Доза каталізаторів становила 1 г/л. Графічна залежність демонструє найбільш активні каталізатори складу Mn-05, Mn-10 та Mn-15, які сприяють дезінфекції води та зменшують кількість грам-негативних бактерій до 38, 36 та 39 КУО/мл відповідно. Зразки Mn-02, Mn-20 та Mn-25 виявили меншу антибактеріальну активність [123]. Проведені контрольні експерименти в присутності гідроген пероксиду, а також в присутності каталізаторів та *E. coli*. На рис. 3.13-б представлено результати каталітичної дезінфекції при $[E. coli]_0 = 10^6$ КУО/мл та $[H_2O_2] = 20$ мМ. В даному випадку, для порівняння досліджено дві дози каталізаторів, а саме 1 г/л та 3 г/л. Підтверджено очікувані результати про вплив наважки манган-допованого магнетиту під час знезараження води. Антибактеріальна здатність каталізаторів зростає із збільшенням дози від 1 г/л до 3 г/л. Найбільшу концентрацію бактерій руйнують зразки Mn-05 та Mn-10, що підтверджує їх високу активність щодо руйнування стійких біологічних забруднювачів. Як приклад, за 135 хв каталітичної дезінфекції наважка зразка Mn-05 1 г/л забезпечує зменшення кількості *E. coli* від 620000 КУО/мл до 1320 КУО/мл, тоді як доза каталізатора 3 г/л руйнує бактерії від 620000 КУО/мл до 21 КУО/мл. Слід зазначити, що інактивація за рахунок H_2O_2 без каталізатора була незначною.

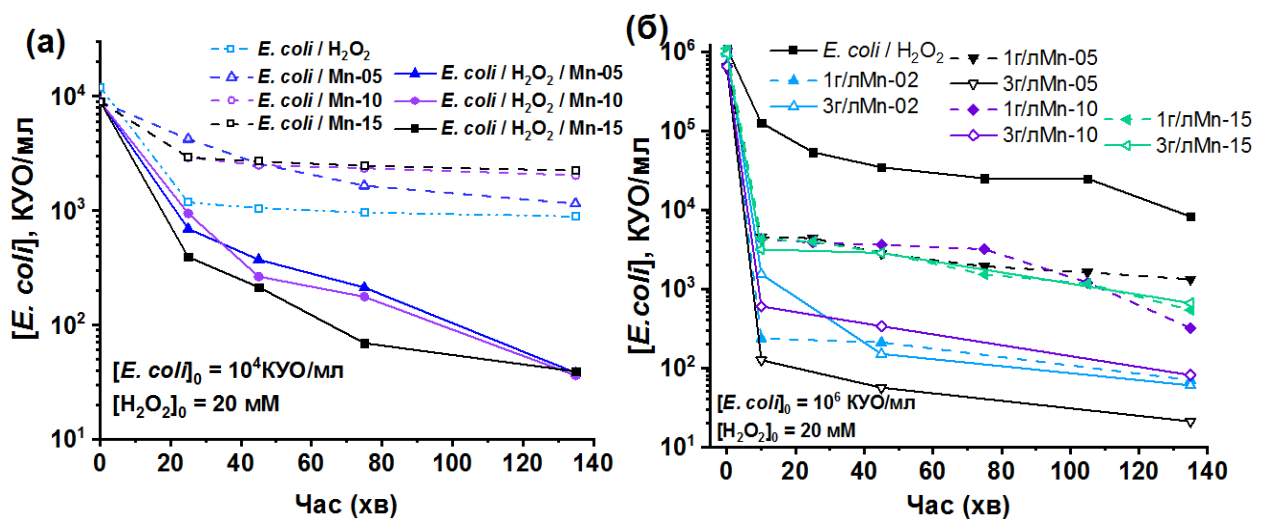


Рис. 3.13 – Ефективність інактивації *E. coli* в присутності наночастинок $Fe_{3-x}Mn_xO_4$:

(а) $[E. coli]_0 = 10^4$ КУО/мл; (б) $[E. coli]_0 = 10^6$ КУО/мл.

Використання електромагнітного нагріву для каталітичних реакцій у водних розчинах є досить ефективним способом знезараження води. Недавні дослідження демонструють, що видалення забруднювачів за допомогою наноматеріалів в зовнішньому магнітному полі мають високу ефективність [117, 141]. На рис. 3.14-б показано експериментальні результати інактивації грам-негативних бактерій ($[E. coli] = 10^6$ КУО/мл) без електромагнітного нагріву та з ЕМН. Концентрація пероксиду водню становила 20 мМ. Аналізуючи вище згадані результати було обрано наважку каталізаторів 3 г/л, яка показала вищу активність в каталітичній реакції розкладу H_2O_2 . Як і очікувалось, експерименти з ЕМН продемонстрували вищу продуктивність та досягали повної інактивації бактерій *E. coli*. Чітко видно, що каталізatori Mn-02 та Mn-05 були найбільш активними, адже за 135 хв руйнували всі бактерії *E. coli*. При каталізі за участі зразка Mn-10 та ЕМН грам-негативні бактерії у воді зменшуються від 10^6 КУО/мл до 12 КУО/мл, тоді як без електромагнітного нагріву залишається 10^2 КУО/мл.

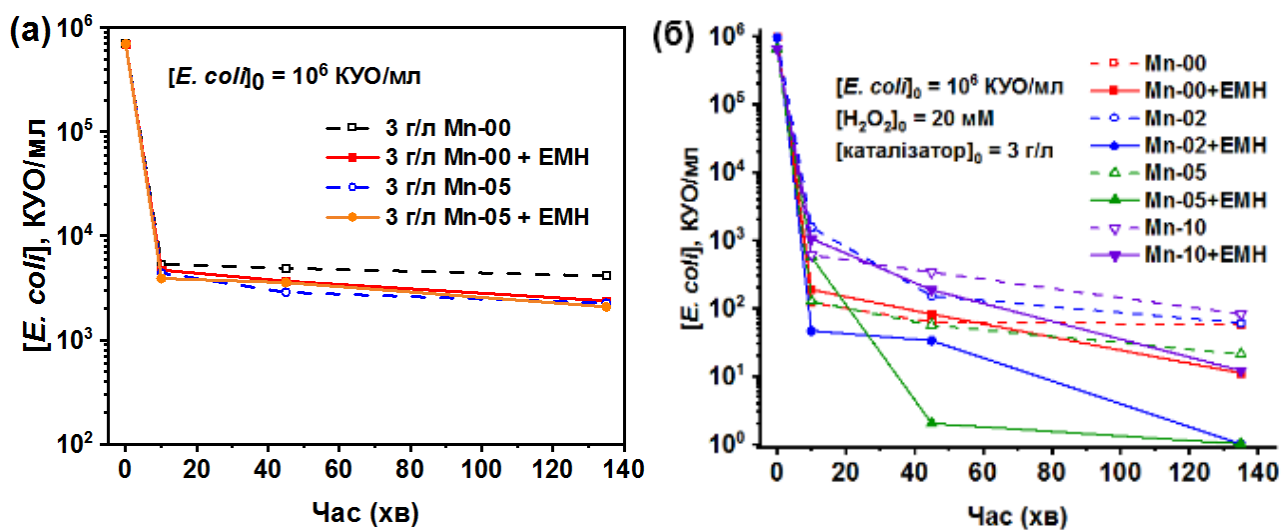


Рис. 3.14 – Інактивація *E.coli* в присутності каталізаторів $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ та електромагнітного нагріву: (а) адсорбція; (б) каталіз.

Цікаво, що чистий магнетит (Mn-00) під дією електромагнітного нагріву також мав високий відсоток інактивації грам-негативних бактерій. У всіх випадках, електромагнітний нагрів спричиняє більш ефективний розклад H_2O_2 . Ефект прискорення розкладу пероксиду водню за рахунок електромагнітного

нагріву спостерігався також в дослідженні [142]. На рис. 3.14-а продемонстрував результати впливу каталізаторів без ЕМН та з ЕМН на бактерії. Спостерігається незначна адсорбція та зменшення *E. coli* на 2 log. Ці результати свідчать про високу активність синтезованих каталізаторів для інактивації стійких біологічних забруднень.

3.3.3. Токсикологічні дослідження очищеної води

Оцінка токсичності води після процесу деградації поллютантів є важливим показником ефективності очищення води. Біотестування проводяться задля отримання інформації щодо безпечності запропонованого методу очищення забрудненої води. У цьому дослідженні токсичність очищеної води визначалася з використанням особин *Daphnia magna*. Аналіз токсичності води проводили після процесу руйнування бактерій 10^6 КУО/мл, в присутності 20 мМ H_2O_2 та синтезованих каталізаторів (3 г/л). Аналіз літературних даних показав, що вода забруднена залишковою концентрацією H_2O_2 , є досить токсичною [143]. Присутність H_2O_2 створює екологічну небезпеку для живих організмів, проте його ефективний розклад, дозволяє отримати воду придатну для споживання. Порівняння результатів хімічного аналізу (залишкова концентрація H_2O_2) та токсикологічного з використанням біоіндикатора показало, що *D. magna* є хорошим методом для визначення ефективності та безпечності процесу Фентона. Збільшення концентрації Mn^{2+} робить магнетит більш активним, що призводить до підвищення ефективності розкладу H_2O_2 , а отже до зменшення його залишкової концентрації. На рис. 3.15 представлено, як змінювалися значення залишкової концентрації H_2O_2 в залежності від стехіометричного співвідношення Mn^{2+}/Fe^{2+} . Залишкова концентрація H_2O_2 , була основним фактором впливу на токсичність води після інактивації бактерій *E. coli*. Зі збільшенням вмісту Mn^{2+} ефективність видалення H_2O_2 зростала до 100 %, і це позитивно впливало на ступінь виживання дафній, що свідчило про безпечність очищеної води.

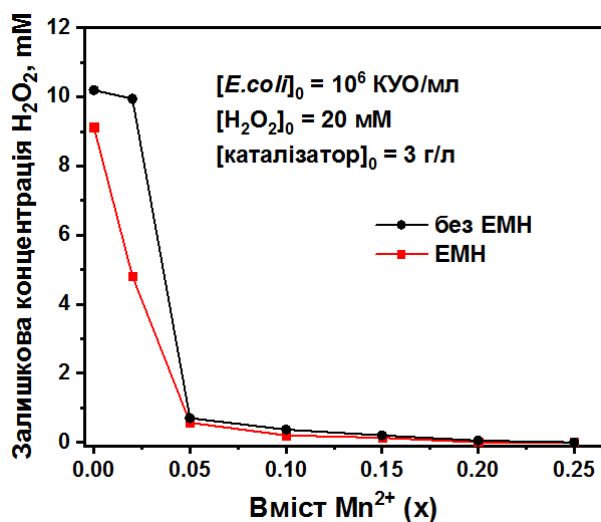


Рис. 3.15 – Залежність залишкової концентрації H_2O_2 від вмісту Mn^{2+} в магнетиті (вихідні умови: $[E. coli]_0 = 10^6$ КУО/мл; $[каталізатор]_0 = 3$ г/л; $[H_2O_2]_0 = 20$ мМ).

Відповідно до токсикологічних досліджень було розраховано концентрацію H_2O_2 , яка спричиняє 50 % загибель *D. magna* (EC_{50}) за 24 та 48 год. Під впливом електромагнітного нагріву EC_{50} за 24 та 48 год становить 0,775 та 0,510 мМ H_2O_2 , відповідно. Без електромагнітного нагріву EC_{50} за 24 та 48 год становить 0,762 та 0,360 мМ H_2O_2 , відповідно. Токсикологічний аналіз відображає здатність синтезованих зразків $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ до інактивації бактерій і зменшення токсичності води в міру зростання вмісту Mn^{2+} в магнетиті (Рис. 3.16 а,в). Виявлено, що найвища токсичність спостерігається під час проведення дезінфекції води зразками Mn-00 та Mn-02, з 100% ступенем смертності організмів *D. magna*. Після 48 годин були пошкоджені всі внутрішні органи, залишивши порожній панцир в тестових особин (Рис. 3.16-г).

Під час використання найактивніших зразків Mn-05 та Mn-10 спостерігається ступінь смертності 47,6 та 44,9 % за 24 год, відповідно. Найнижчий ступінь токсичності під час інактивації бактерій проявив зразок Mn-25. При цьому залишкова концентрація H_2O_2 становила 0 мМ, видимих змін в організмах *D. magna* не спостерігалось. Результати свідчать про те, що зі зростанням вмісту Mn у магнетиті зростає ефективність розкладу H_2O_2 , що, в свою чергу, викликає зменшення ступеня токсичності очищеної води.

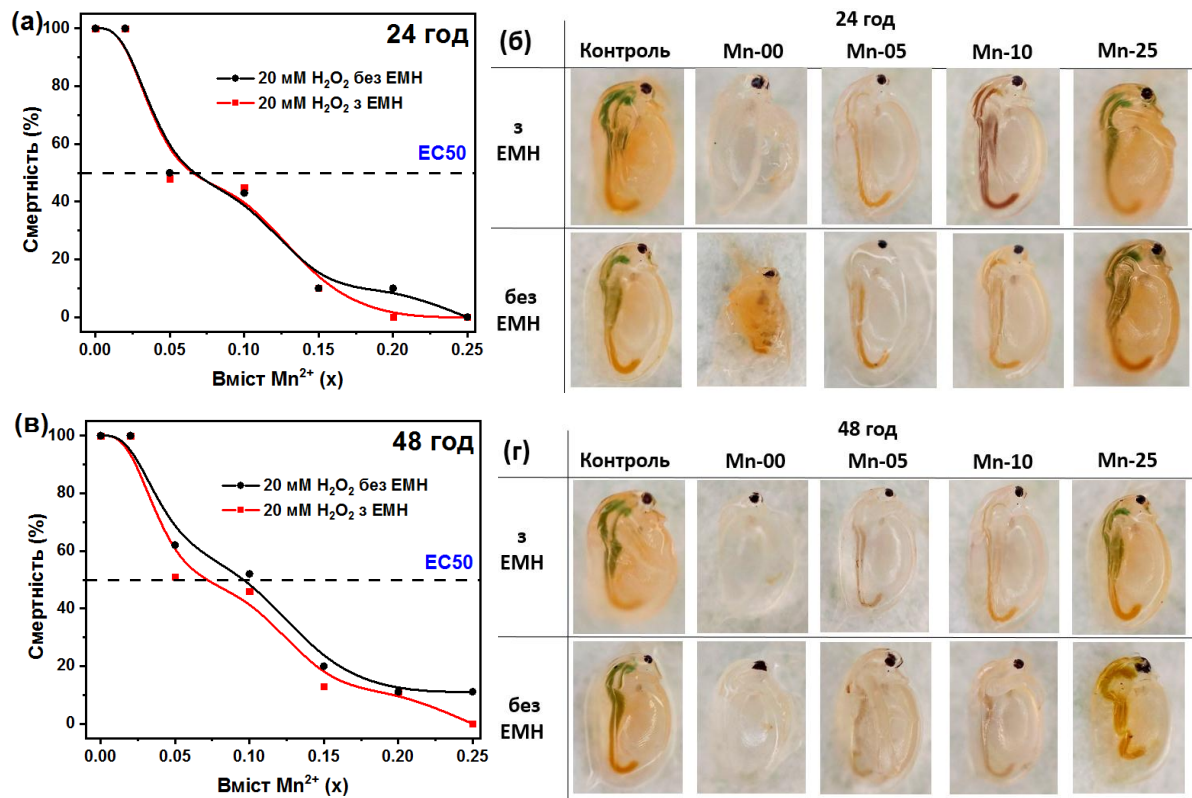


Рис. 3.16 – Смертність популяції *D. magna* на різних каталізаторах з ЕМН та без ЕМН: (а) 24 год та (в) 48 год; морфологія *Daphnia magna*, під впливом очищеної води: (б) 24 год та (г) 48 год.

Розділ 4. Закономірності розкладу гідроген пероксиду на гематитовому каталізаторі у проточному режимі

У цьому розділі представлено дослідження розкладу H_2O_2 в протічному реакторі на гематитовому каталізаторі. Гранули каталізатора для заповнення проточного реактора були приготовлені шляхом пресування та спікання технічного оксиду феруму (Fe_2O_3). Спресовані таблетки із гематиту спікали при температурі $900\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 6 годин (Рис. 4.1). Спечений матеріал подрібнювали та просіювали для отримання фракції із розмірами від 0,2 до 2 мм. Отримані гранули повторно спікали при температурі $1150\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 6 годин та наповнювали проточний реактор з фіксованим шаром (Рис. 4.2).



Рис. 4.1– Схема приготування гранул гематитового каталізатора.

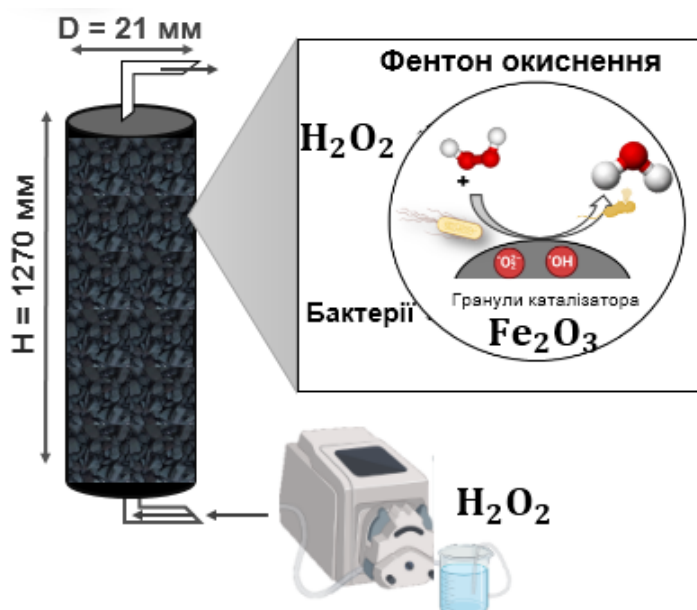


Рис. 4.2– Схема роботи проточного реактора наповненого гранулами гематитового каталізатора.

Перше спікання має на меті забезпечити механічну міцність таблеток, достатню для подрібнення і відсіювання гранул необхідного розміру. Друге спікання відновлює механічну міцність, порушену в процесі подрібнення, і забезпечує стійкість гранул у водному середовищі. Оптимальні температури спікання встановлені експериментальним шляхом. Перевищення температури ($> 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) веде до зменшення пористості і зниження каталітичної активності отриманих гранул. В роботі [144] детально описано використання створеного реактора для проведення дезінфекції води.

4.1. Склад і морфологія поверхні гематитового каталізатора

X-променеві дифрактограми (Рис. 4.3) демонструють фазовий склад технічного гематиту та підготовлених гранул гематитового каталізатора. Вихідний гематитний порошок був сумішшю трьох фаз: гематиту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), магеміту ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) і кварцу (тригональний SiO_2) (Рис. 4.3). Проте, термічно оброблені зразки каталізатора не містили магеміту (Рис. 4.3-б). Очевидно, що магемітовий компонент перетворювався на гематит під час прожарювання каталізатора (Рис. 4.1). Добре відомо, що кристалічна структура магеміту (кубічна) є термодинамічно нестабільною, тоді як структура гематиту (ромбоєдрична) є найбільш стабільною формою ферум(III) оксиду. Структурна трансформація включає зміщення іонів феруму при підвищенні температури. Як правило, температура фазового переходу коливається від 500 до $690\text{ }^{\circ}\text{C}$ [145–147]. У зв'язку із цим, температура прожарювання $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Рис. 4.1) безумовно призводить до утворення гематиту. Прожарений гематит змінює колір від червонувато-коричневого до пурпурно-сірого (Рис. 4.1). Причинами можуть бути збільшення розміру кристалітів і підвищення ступеня кристалічності, зниження параметрів решітки та зміни електронної структури гематиту [148]. Ще однією особливістю зразків каталізаторів є менша кількість кварцу порівняно з необробленим залізооксидним матеріалом (Рис. 4.3). Ймовірно, вміст кварцу було зменшено під час етапу просіювання. Кварц має вищу твердість, ніж гематит (7 і $5,5\text{--}6,5$ за шкалою Мооса, відповідно), що призводить

до утворення більших частинок під час етапу дроблення. Використання каталізатора в реакції розкладу H_2O_2 не змінює складу каталізатора (Рис. 4.3).

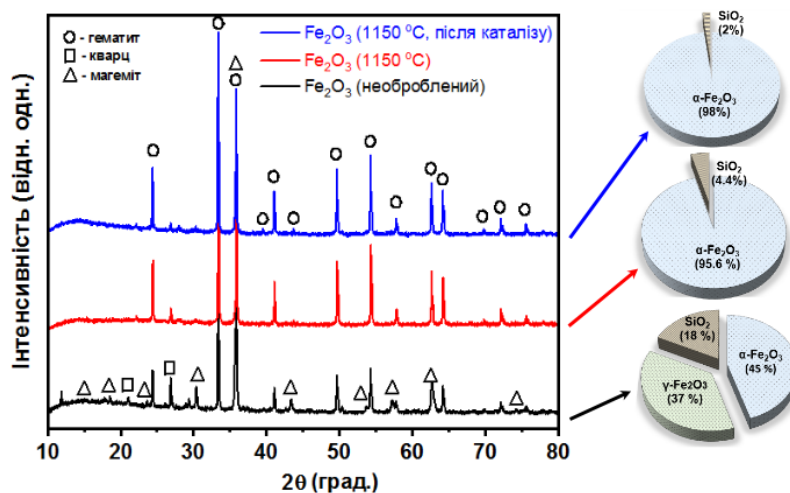


Рис. 4.3 – X-променеві дифрактограми та фазовий склад вихідного гематиту та гематитових гранул до та після каталізу.

На рис. 4.4 наведено ІЧ-спектри досліджуваних зразків. Смуги при 440 і 530 cm^{-1} є результатом розтягування і вигину зв'язків Fe–O відповідно. Ці смуги характерні для оксидів феруму [149]. Ці характерні смуги є більш інтенсивними у вихідному гематиті, ніж у приготовлених зразках каталізатора (Рис. 4.4). Це пов'язано з наявністю магеміту, оскільки ці смуги більш інтенсивні в магеміті, ніж у гематиті [149]. Піки при 990 і 1080 cm^{-1} , ймовірно, є обертонами згаданих вище характеристичних смуг. Смуга при 1620 cm^{-1} походить від поверхневих OH-груп і тому в прожарених каталізаторах ця смуга відсутня (Рис. 4.4).

Пік при 790 cm^{-1} відповідає симетричному розтягуванню, тоді як гострий пік при 1029 cm^{-1} відповідає асиметричному коливанню тетраедрів SiO_4 , тоді як пік при 786 cm^{-1} відповідає симетричному розтягувальному коливанню тетраедра SiO_4 . Асиметрична згинальна вібрація Si–O спостерігається при 490 cm^{-1} [150, 151].

Результати скануючої електронної мікроскопії на рис. 4.5-а,г показують, що поверхня каталізатора значно змінюється під час термічної обробки. Необроблена поверхня до прожарювання містить конгломерати дрібних частинок розміром від 0,1 до 0,4 мкм (Рис. 4.5а-в). Після спікання при 1150 °C

частинки набувають овальну форму та розмір від 0,4 до 0,95 мкм (Рис. 4.5Г-з). При каталітичному розкладі гідроген пероксиду частинки зберігають свою форму, а діапазон розмірів зменшується до 0,3 – 0,9 мкм (Рис. 4.5Г-з).

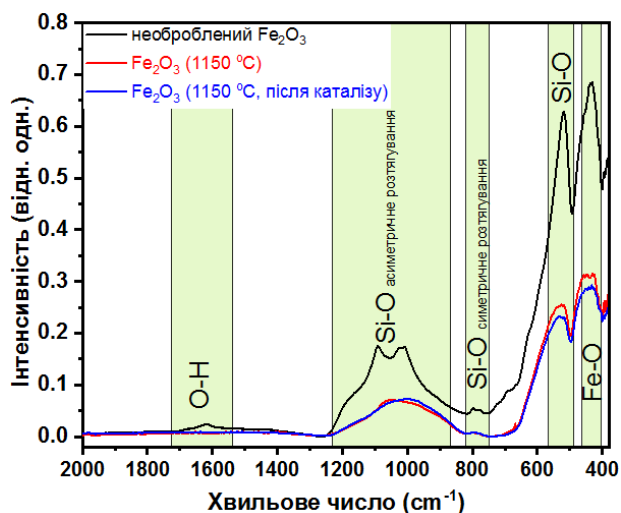


Рис. 4.4 – ІЧ-спектри вихідного гематиту та гематитових гранул до і після каталізу.

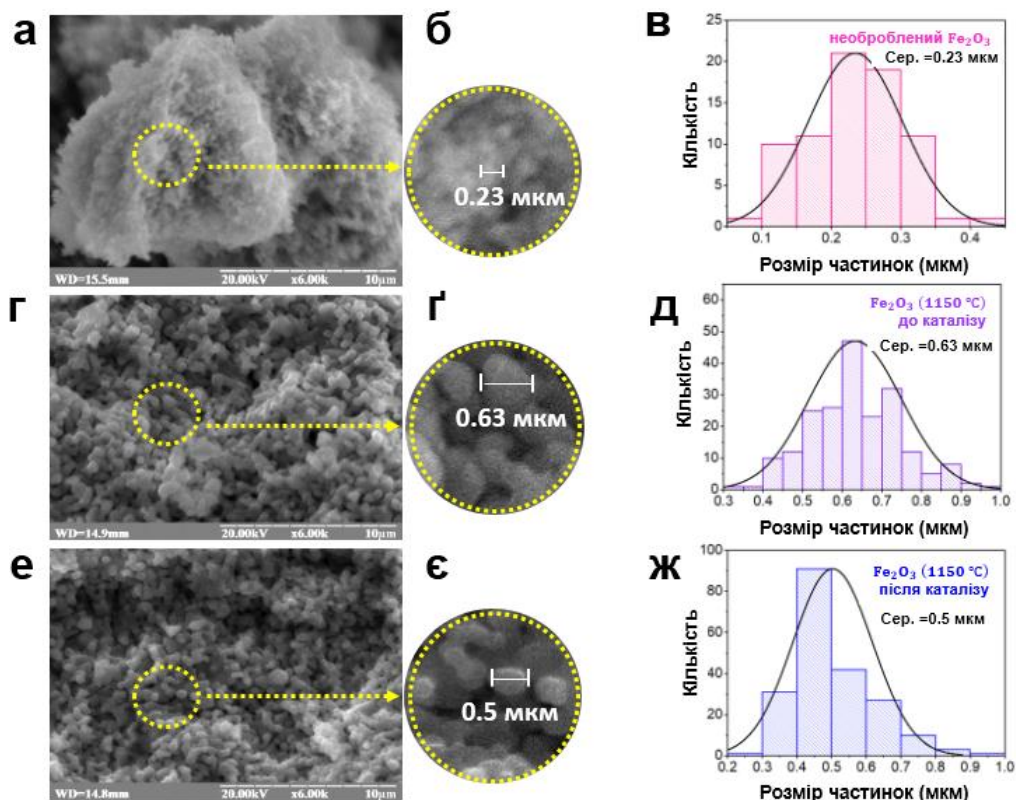


Рис. 4.5 – СЕМ-зображення поверхні гематиту (а,б) до прожарюння, (в,г) після спікання при 1150 °С, (г,д) після використання в каталітичному розкладі H_2O_2 та (е,є,ж) відповідні розподіли частинок за розмірами.

4.2. Ефективність гематитового каталізатора в розкладі гідроген пероксиду

Коли розчин протікає через шар каталізатора в нерухомому шарі, гідроген пероксид ефективно розкладається. Результати розкладу H_2O_2 в проточному режимі показано на рис. 4.6-а. Залишкова концентрація H_2O_2 стабілізується через 60-120 хв пропускання розчину H_2O_2 через проточний реактор (Рис. 4.6-а). Залишкова концентрація лінійно зростає з концентрацією на вході, тоді як кількість розкладеного H_2O_2 не залежить від концентрації на вході в реактор (Рис. 4.6-б). У всіх експериментах розклад гідроген пероксиду становить приблизно 2 мМ (Рис. 4.6-б). Іншими словами, каталізатор розкладає сталу кількість H_2O_2 . Це спостереження узгоджується із загальним механізмом гетерогенних каталітичних реакцій: коли концентрація субстрату перевищує певний рівень, ключовим параметром є поверхня каталізатора. На рис. 4.6-б показано ефективність розкладу H_2O_2 в залежності від концентрації H_2O_2 на вході в реактор. Оскільки кількість розкладеного H_2O_2 є сталою і становить приблизно 2 мМ, збільшення концентрації на вході від 2 до 10 мМ знижує ступінь розкладу з 87 до 21 %.

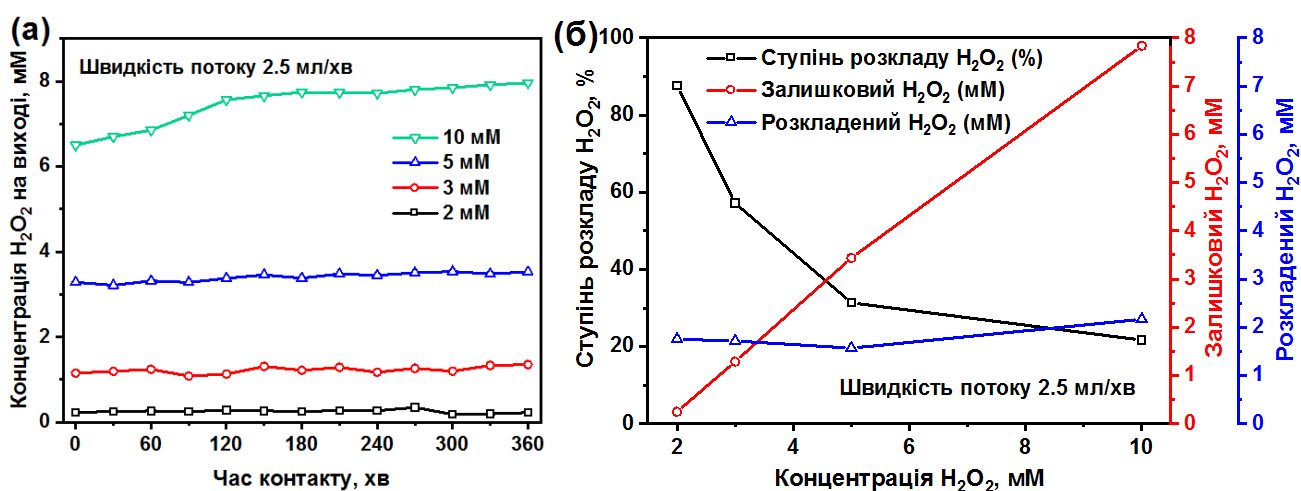


Рис. 4.6 – (а) Залежність концентрації H_2O_2 на виході з проточного реактора від часу експерименту при швидкості пропускання розчину 2,5 мл/хв; (б) середній ступінь розкладу та залишкові/розкладені концентрації порівняно з вхідною концентрацією H_2O_2 при швидкості пропускання розчину 2,5 мл/хв.

Швидкість пропускання розчину суттєво впливає на розклад гідроген пероксиду (Рис. 4.7-а). Чим вища швидкість пропускання розчину, тим менший час контакту та вища залишкова концентрація H_2O_2 у розчині на виході з реактора (Рис. 4.7-б). Спостерігається обернена залежність ступеню розкладу H_2O_2 залежно від швидкості пропускання розчину (Рис. 4.7-б). Очевидно, що основним параметром є час перебування в каталітичному реакторі. Чим більший контакт розчину з поверхнею каталізатора, тим більша кількість H_2O_2 розкладається. На рис. 4.7-в вказані величини залишкових концентрацій H_2O_2 залежно від часу контакту. Дані описуються експоненціальною функцією відповідно до кінетичної моделі першого порядку. Встановлено, що константа швидкості реакції становить $0,0167 \text{ хв}^{-1}$ (Рис. 4.7-в).

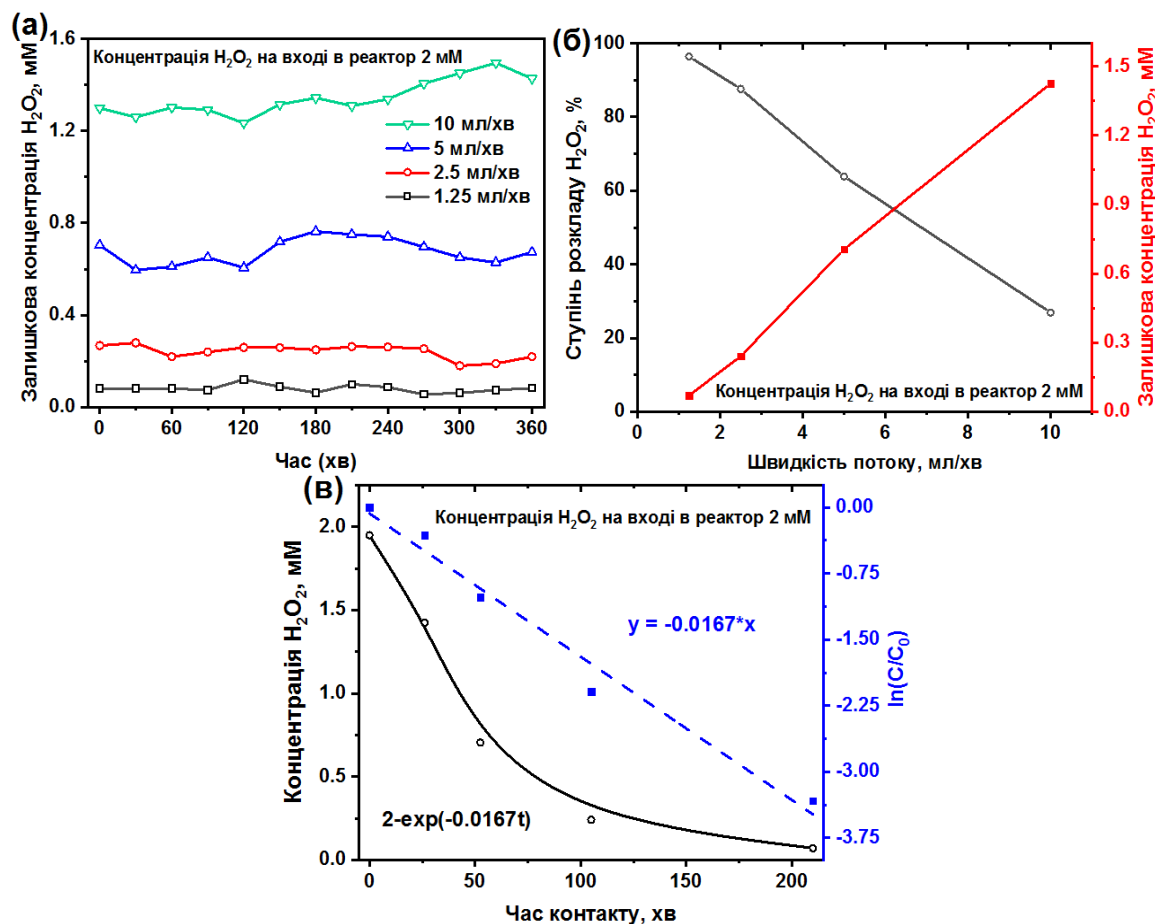


Рис. 4.7 – (а) Концентрація H_2O_2 на виході з каталітичного реактора з часом при вказаних швидкостях потоку; (б) залишкова концентрація H_2O_2 і ступінь розкладу в залежності від швидкості пропускання; (в) залишкова концентрація H_2O_2 від часу контакту і напівлогарифмічний графік ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 2 \text{ мМ}$).

На рис. 4.8-а показано, зміну залишкової концентрації H_2O_2 в залежності від температури реакційної суміші в проточному реакторі. Залишкові концентрації H_2O_2 показані на рис. 4.8-а, були побудовані в залежності від часу контакту, а отримані псевдокінетичні криві представлені на рис. 4.8-б. Подальше перетворення за кінетичною моделлю першого порядку призвело до отримання досить лінійних графіків (Рис. 4.8-в). Отримані константи швидкості реакції були відкладені в координатах Арреніуса (Рис. 4.8-г) і дозволили розрахувати значення енергії активації 28,8 кДж/моль.

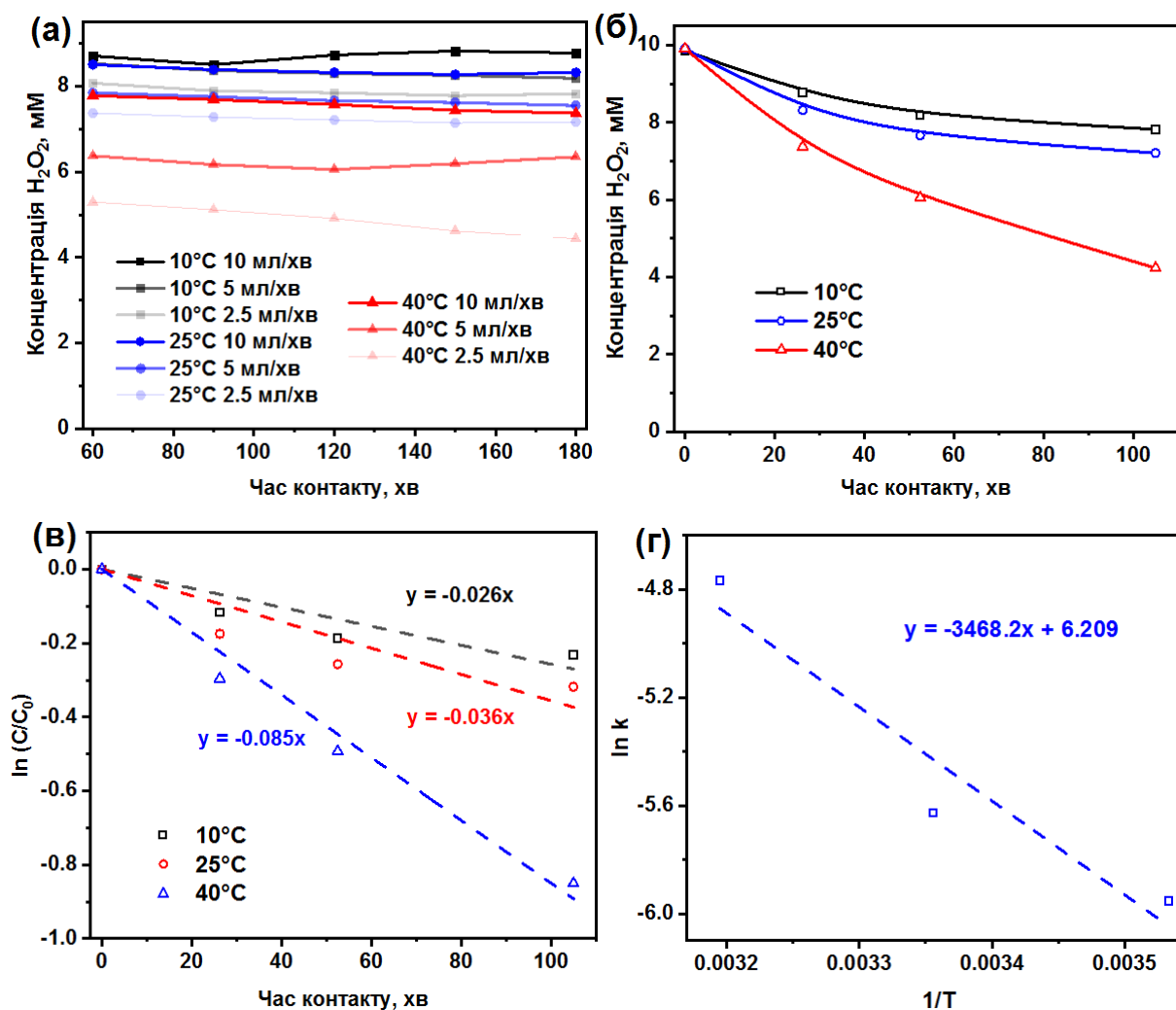


Рис. 4.8 – (а) Зміна концентрації H_2O_2 на виході з реактора в залежності від часу контакту при вказаних швидкостях насоса та температури ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ мМ}$); (б) залишкова концентрація H_2O_2 в залежності від часу перебування та температури; (в) ефективність розкладу H_2O_2 , представлено згідно з кінетичною моделлю першого порядку; (г) константи швидкості реакції розкладу H_2O_2 , побудовані в координатах Арреніуса.

4.3. Стійкість гематитового каталізатора

Стійкість гематитового каталізатора перевіряли протягом 300 годин випробувань. Ступінь вимивання іонів феруму вимірювали в незараженій воді при різних швидкостях насоса (Рис. 4.9). Відповідно до правил Департаменту природних ресурсів, іони феруму(III) вважається вторинним забруднювачем [152]. Згідно рекомендацій Всесвітньої організації охорони здоров'я чітко визначена безпечна межа вмісту феруму у питній воді, яка становить 0,3 мг/л [153]. Питна вода, що містить 0,3 мг/літр, дає близько 0,6 мг на добу. На рис. 4.9 показано, що ферум(III) в очищеній воді, за різних експериментальних умовах (концентрація H_2O_2 і швидкість пропускання розчину через реактор), значно нижчий за стандарт ВООЗ для феруму(III). Хоча збільшення концентрації іонів феруму(III) до 0,011 мг/л при найвищій швидкості насосу 10 мл/хв, у будь-якому випадку було нижчим за безпечну норму встановлену Всесвітньою організацією охорони здоров'я.

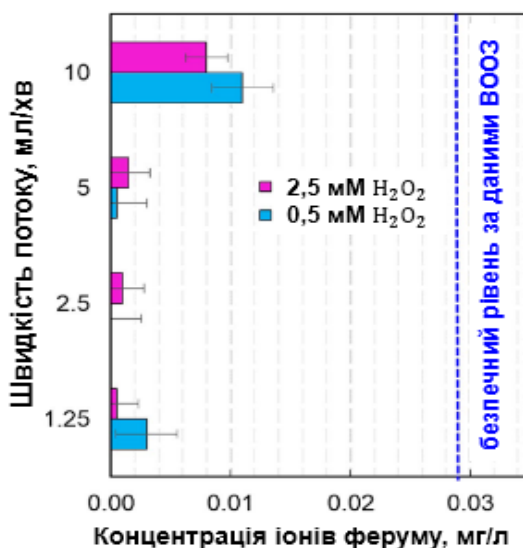


Рис. 4.9 – Концентрація іонів феруму(III) на виході з реактора при різних швидкостях пропускання розчину.

Розділ 5. Вплив гідроген пероксиду на фотокаталітичні властивості оксидів титану (IV) у процесах очищення води від органічних полютантів

5.1. SMART-аналіз як експрес-метод реєстрації кінетики фотокаталітичних реакцій та оптимізація експерименту шляхом зміни концентрації H_2O_2 та TiO_2

Дизайн фотореактора відіграє вирішальну роль у розробці ефективного процесу очищення води. Міні- та мікро-фотореактори дуже зручні для вивчення показників активності фотокаталізатора [105, 154–156]. Мікрофотореактори періодичної дії мають кілька важливих переваг, таких як: (1) невелика кількість фотокаталізатора; (2) висока світлопроникність світла по всьому об'ємі реактора; (3) рівномірний розподіл світла в реакторному просторі. Джерело світла відіграє важливу роль у фотокаталітичних процесах. Найперспективнішими джерелами опромінення є УФ-світлодіоди. За допомогою світлодіодів фотореактори зменшуються в розмірах, відповідно до основних принципів «зеленої» хімії.

У даному підрозділі представлений новий фотокаталітичний мікрофотореактор періодичної дії. Міні-реактор має об'єм 30 мл. Невеликий робочий об'єм дозволяє всім частинкам фотокаталізатора отримувати достатню дозу опромінення. У той же час цього об'єму реактора повинен бути достатній, щоб взяти кілька аліквот для аналізу. Міні-реактор дозволяє використовувати невеликі кількості каталізаторів та реагентів. Проте важливо розробити точні методи фіксації активності фотокаталізаторів в реакторах періодичної дії без відбору проб в режимі реального часу. Вирішенням цієї проблеми може бути використання смартфона, як пристрою, що забезпечує доступ до величезної кількості інформації. На сьогодні, смартфони надають багато можливостей для вдосконалення медичної діагностики, хімічного аналізу та контролю за станом навколишнього середовища [157].

Для хімічного аналізу смартфони можна поєднувати з паперовими тест-смужками, датчиками на основі мікросхем та багатьма іншими детекторами. Наприклад, тест-смужки були поєднані зі смартфоном для кількісної оцінки бактерій у продуктах харчування [158].

Аналіз речовин за допомогою смартфона в основному ґрунтується на колориметричному [159], флуоресцентному [160], люмінесцентному [161] і електрохімічному [162] методах. Аналіз з використанням смартфона застосовують в охороні здоров'я, контролі харчування [61] і захисті навколишнього середовища [165]. Проте так званий SMART-аналіз ще не досягнув максимуму своїх можливостей і потребує детального вивчення.

В роботі [166] вперше розроблено простий метод перевірки активності фотокаталізатора, який базується на використанні смартфона для аналізу фотокаталітичної деградації барвника. Зміни кольору модельного барвника Родаміну В реєстрували безпосередньо в мікрофотореакторі. Серед трьох колірних систем (RGB, CIE L*a*b* і HSV) найкращі результати для визначення концентрації барвника показала система RGB. Для підтвердження точності методу проводили контрольні вимірювання за допомогою UV-Vis спектрофотометра. Показано, що між отриманими результатами за допомогою смартфона та спектрофотометра, немає суттєвої різниці. Таким чином, запропонований метод оцінки активності фотокаталізатора характеризується високою точністю і може бути використаний для моніторингу реакцій фотоокиснення. У цьому підрозділі описано новий метод реєстрації кінетики фотокаталітичних реакцій та показано вплив концентрації H₂O₂ та P25-TiO₂ на ефективність фотоокиснення барвника Direct Red 23 (DR 23). Оптимізовані умови фотокаталітичної деградації DR 23 визначали за отриманими графіками та 3D-діаграмою. Калібрувальні криві були побудовані шляхом поетапного додавання розчину барвника в реакційну кювету і з наступною реєстрацією експериментальних зображень. Отримані зображення та відповідні значення RGB представлено в таблиці 5.1. Для побудови калібрувальних кривих використовували колірні параметри $R' = \text{Red}/(\text{Red} + \text{Green} + \text{Blue})$,

$G = \text{Green}/(\text{Red}+\text{Green}+\text{Blue})$ та $B = \text{Blue}/(\text{Red}+\text{Green}+\text{Blue})$, які покладені в основу SMART-аналізу (Рис. 5.1). Серед значень RGB, червоний колір виявився найбільш придатним для визначення концентрації DR23 (Рис. 5.1-а).

Таблиця 5.1.

Значення RGB розчинів DR23 при різних навантках фотокаталізатора P25-TiO₂.

TiO ₂ , мг	Концентрація DR23, мг/л																				
	0			2,5			5			7,5			10			15			25		
	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
10	169	178	187	170	174	185	173	167	177	182	165	172	188	159	163	196	149	159	208	136	139
15	170	175	181	172	171	179	171	166	172	177	160	170	184	157	161	191	149	153	205	146	148
20	168	173	176	173	169	170	178	169	172	184	168	169	187	163	165	197	159	158	204	149	152
25	168	173	179	170	169	174	171	167	168	174	162	166	184	164	165	197	158	161	203	150	155
30	179	188	197	176	175	183	184	174	182	176	164	168	183	162	165	194	160	161	201	151	154

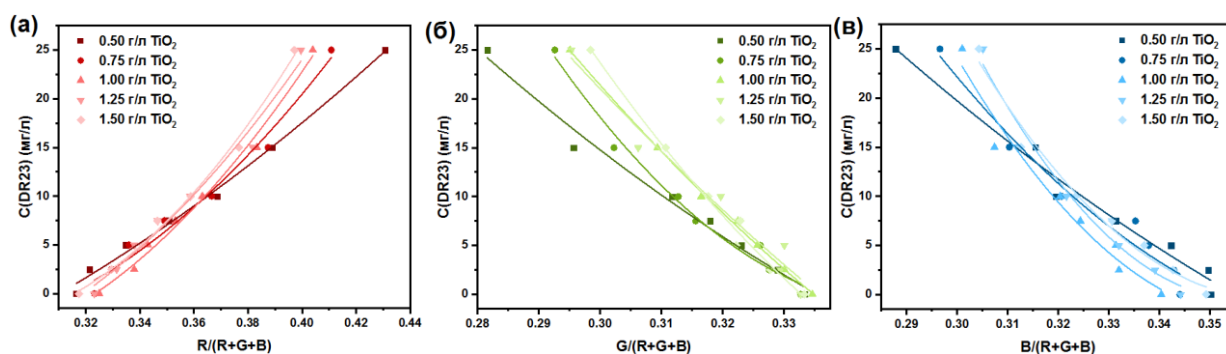


Рис. 5.1 – Калібрувальні криві отримані з використанням значень червоного (а), зеленого (б) та синього (в) кольорів.

Калібрувальні криві побудовані з використанням колірного параметру R (Red), добре описуються поліноміальним рівнянням другого порядку (Таблиця 5.2). Виявлено, що коефіцієнти калібрування залежать від наванжки TiO₂. Збільшення наванжки TiO₂ призводить до збільшення коефіцієнтів в рівняннях (Таблиця 5.2). Для дослідження кінетики фотокаталітичної деградації барвника DR 23 використано еталонний фотокаталізатор P25-TiO₂. Досліджені структурні характеристики фотокаталізатора P25-TiO₂ представлено на рис. 5.2. Середній розмір кристалітів розраховували за формулою Шеррера: $\langle D \rangle = \frac{0.9\lambda}{\beta_{(311)} \cos\theta}$, де

$\beta_{(311)}$ - ширина на половині максимуму піку (311), θ – бреггівський кут. Аналіз БЕТ (ізотерми адсорбції/десорбції N_2 та розподіл пор за розміром) зразка P25- TiO_2 представлено на рис. 5.2 (б-в). Питома площа поверхні комерційного фотокаталізатора P25- TiO_2 становила $31,72 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Таблиця 5.2.

Калібрувальні рівняння для визначення концентрації барвника DR23.

TiO_2 , мг	Калібрувальні рівняння	R^2
10	$C_{DR23} = 367,35 \cdot Red^2 - 65,851 \cdot Red - 14,895$	0,993
15	$C_{DR23} = 1120,4 \cdot Red^2 - 561,61 \cdot Red + 65,861$	0,981
20	$C_{DR23} = 1419,0 \cdot Red^2 - 729,24 \cdot Red + 87,434$	0,991
25	$C_{DR23} = 1225,7 \cdot Red^2 - 585,12 \cdot Red + 61,955$	0,979
30	$C_{DR23} = 1771,2 \cdot Red^2 - 962,47 \cdot Red + 127,350$	0,994

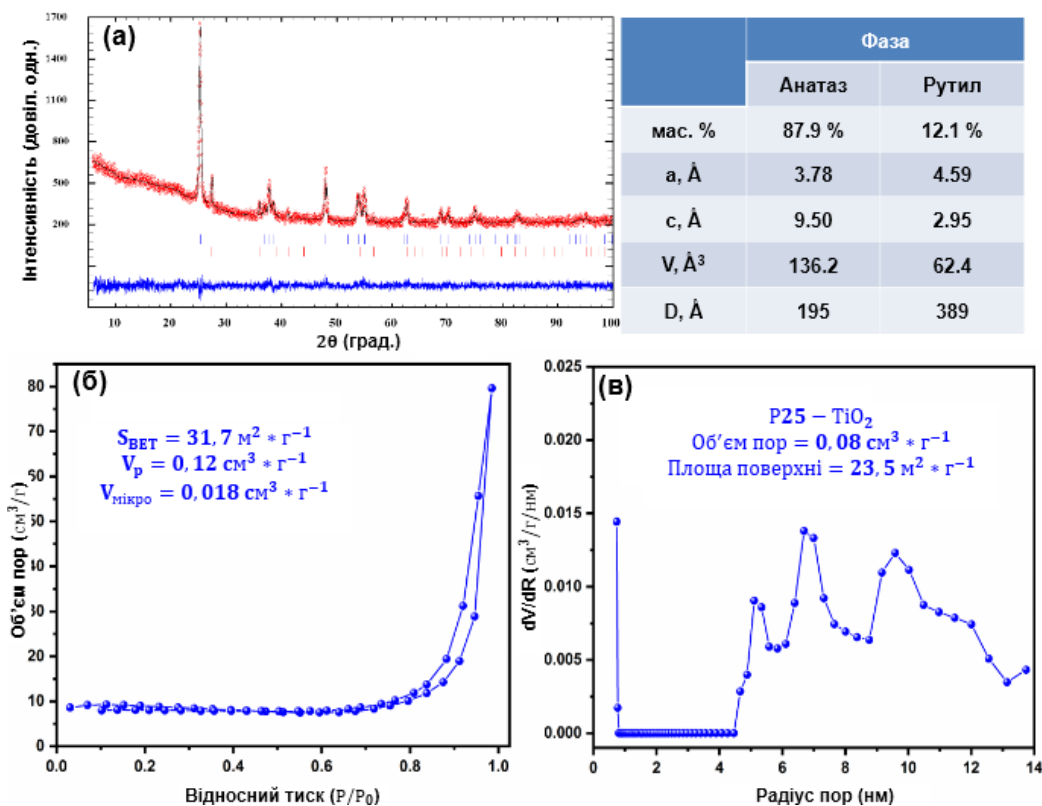


Рис. 5.2 – (а) X-променева дифрактограма, фазовий склад і структурні характеристики фотокаталізатора P25- TiO_2 ; (б) ізотерми адсорбції/десорбції N_2 та (в) розподіл пор за розміром фотокаталізатора P25- TiO_2 .

Кінетику фотокаталітичних реакцій було зареєстровано за допомогою смартфона, процес вимірювання якого, описано в пункті 2.6.1. Для забезпечення відтворюваності експерименту було мінімізовано ймовірний вплив стороннього світла. Для цього реєстрування всіх зображень було проведено на фоні чорного екрану. В результаті деградації барвника DR23 реакційні суміші змінювали свій колір від яскраво-червоного до брудно-білого. Параметри кольору реєстрованих зображень були опрацьовані за допомогою мобільного додатку «Спектр». Кінетика проходження деградації проводилася шляхом вивчення ефективності видалення барвника DR23 через різні інтервали часу в діапазоні від 0 до 90 хв. Модель першого порядку була застосована для опису експериментальних даних і визначення швидкості проходження фотодеградації.

Кінетичні криві розкладу барвника DR23 з використанням різної концентрації P25 представлені на рис. 5.3- а, в, г, е, ж. Напівлогарифмічні криві (Рис. 5.3-б, г, д, є, з) є досить лінійними. Цей факт свідчить про те, що для опису отриманих експериментальних даних можна використовувати кінетичну модель першого порядку. Розраховані константи швидкості реакції представлені в таблиці 5.3. Відповідні значення коефіцієнта кореляції (R^2) коливаються від 0,923 до 0,999 (Таблиця 5.3) та підтверджують правильність використання кінетичної моделі першого порядку.

Загалом, наважка фотокаталізатора, що дорівнює 20 мг, забезпечує найвищі значення константи швидкості реакції (Таблиця 5.3). Для підтвердження точності отриманих даних визначали кінцевий ступінь фотодеградації барвника DR23 за допомогою спектрофотометра на довжині хвилі 510 нм. Числові значення кінцевого ступеня деградації представлено в таблиці 5.3. На рис. 5.4 показана 3D-діаграма зміни константи швидкості фотодеградації барвника DR23, в залежності від наважки фотокаталізатора (A) та концентрації H_2O_2 (B). Максимальна константа швидкості реакції $0,0889 \text{ хв}^{-1}$ була досягнута при концентрації H_2O_2 2,5 мМ та наважці фотокаталізатора 20 мг (Рис. 5.5). Максимальне значення константи швидкості реакції ($k = 0,0889 \text{ хв}^{-1}$) зафіксовано при наважці TiO_2 20 мг і концентрації H_2O_2 2,5 мМ.

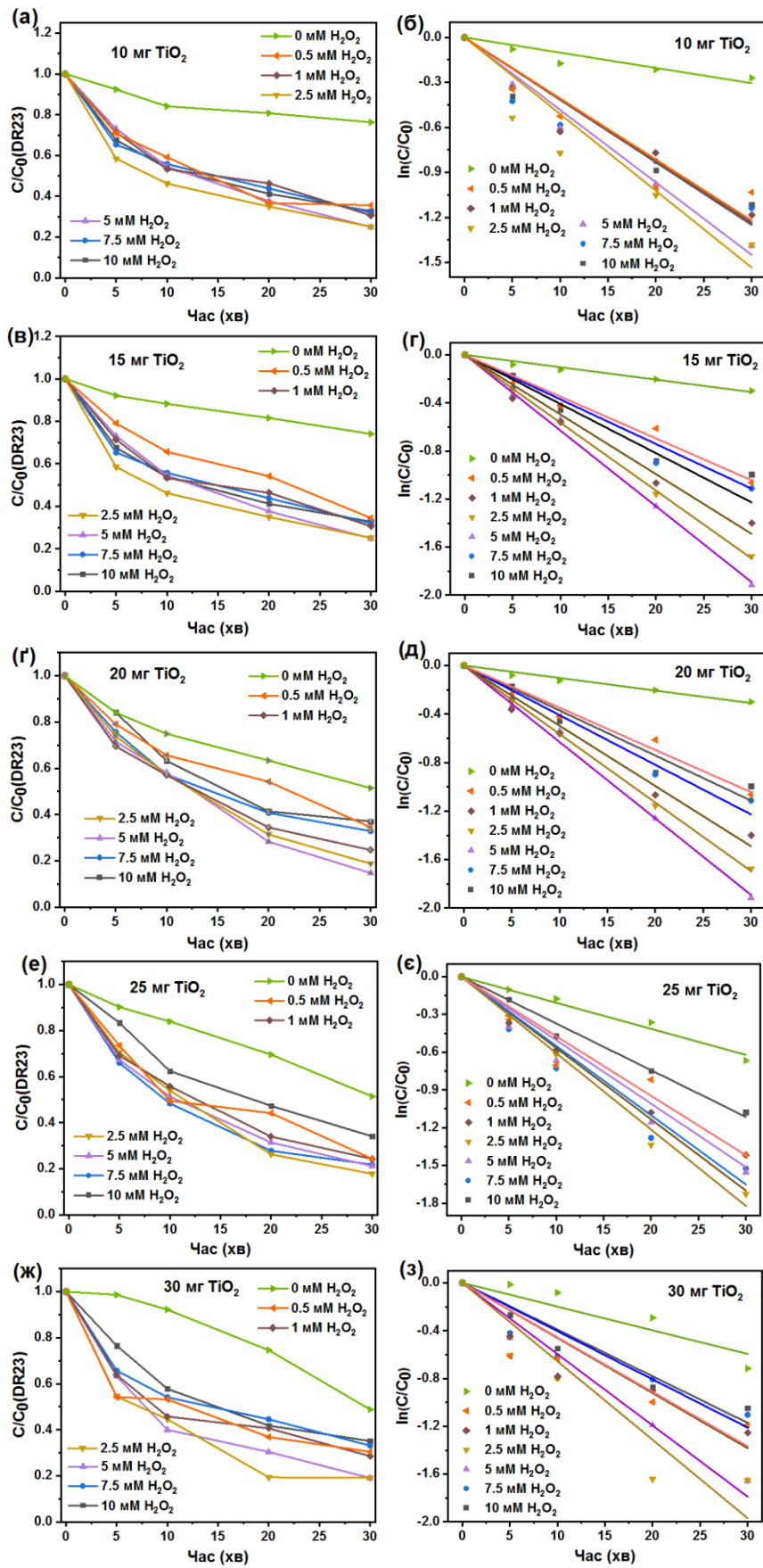


Рис. 5.3 – Кінетичні криві фотодеградації барвника DR23 (а) та їх напівлогарифмічні перетворення (б). Наважка фотокаталізатора P25-TiO₂: 10 мг (а,б), 15 мг (в,г), 20 мг (г,д), 25 мг (e,є), 30 мг (ж,з).

Таблиця 5.3.

Експериментальні константи швидкості реакції та кінцеві ступені
фотодеградації барвника DR23.

Залежні змінні		Модель першого порядку		Ефективність деградації, %	
А [P25-TiO ₂], мг	В [H ₂ O ₂], мМ	Константа реакції, хв ⁻¹	Коефіцієнт кореляції, R ²	Спектро- фотометр	Смартфон
10	0	0,0101	0,953	23,7	24,9
	0,5	0,0407	0,957	64,4	66,6
	1	0,0410	0,972	69,4	72,2
	2,5	0,0511	0,956	74,8	76,5
	5	0,0483	0,992	75,1	74,2
	7,5	0,0411	0,964	67,9	68,1
	10	0,0416	0,962	67,2	67,9
15	0	0,0103	0,990	25,9	27,5
	0,5	0,0340	0,990	65,5	63,4
	1	0,0496	0,991	75,3	73,8
	2,5	0,0564	0,999	81,2	80,5
	5	0,0630	0,998	85,2	86,4
	7,5	0,0409	0,980	67,1	68,2
	10	0,0371	0,979	62,9	63,9
20	0	0,0230	0,990	48,5	46,4
	0,5	0,0502	0,983	74,8	72,8
	1	0,0758	0,961	87,1	85,1
	2,5	0,0889	0,990	92,9	93,8
	5	0,0757	0,965	86,8	88,7
	7,5	0,0721	0,973	85,1	86,2
	10	0,0484	0,991	75,9	77,8
25	0	0,0207	0,990	48,6	46,7
	0,5	0,0472	0,977	75,7	76,9
	1	0,0504	0,990	75,7	73,5
	2,5	0,0607	0,995	82,2	81,1
	5	0,0550	0,990	78,8	76,2
	7,5	0,0566	0,979	78,2	75,6
	10	0,0371	0,994	65,9	68,8
30	0	0,0198	0,923	51,1	53,5
	0,5	0,0456	0,931	71,4	74,2
	1	0,0461	0,947	69,5	70,8
	2,5	0,0656	0,951	80,8	81,9
	5	0,0596	0,972	80,9	78,5
	7,5	0,0403	0,957	66,8	64,5
	10	0,0390	0,975	64,8	62,1

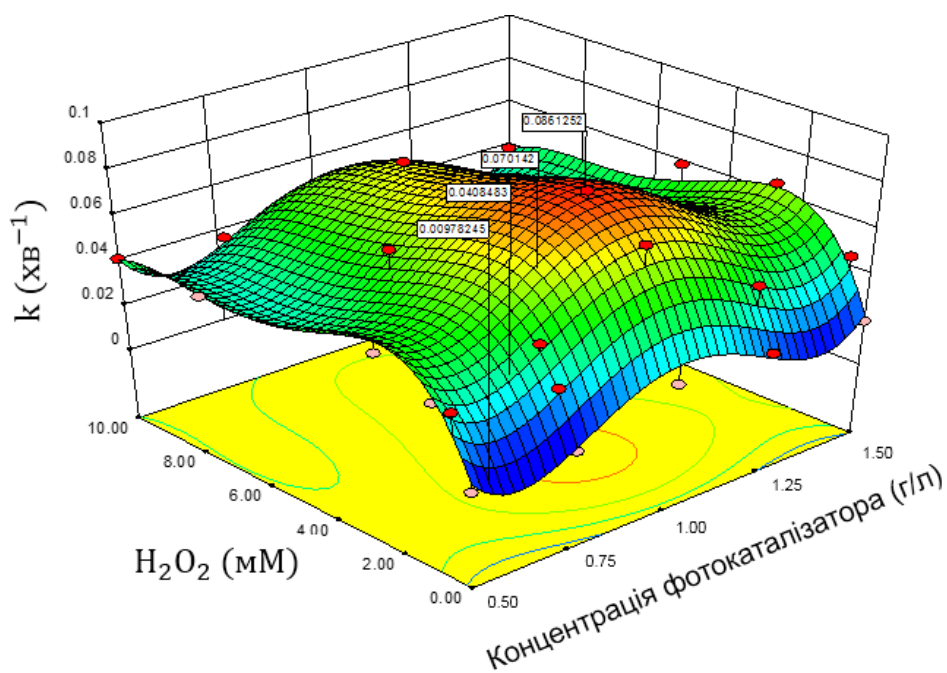


Рис. 5.4 – 3D-діаграма залежності константи швидкості реакції від концентрації фотокаталізатора P25-TiO₂ (A) та концентрації H₂O₂ (B).

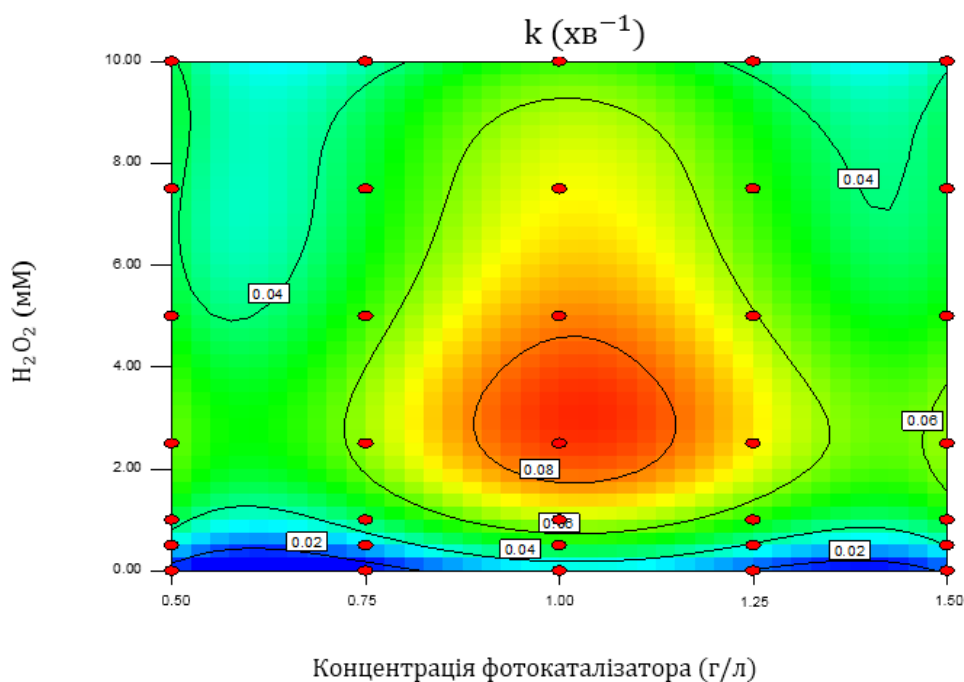


Рис. 5.5 – Контурний графік залежності константи швидкості реакції від концентрації фотокаталізатора P25-TiO₂ (A) та концентрації H₂O₂ (B).

На рис. 5.6 представлена 3D-діаграма ступеня деградації барвника DR23, як функція концентрації фотокаталізатора (A) та концентрації H₂O₂ (B). Максимальна ефективність деструкції DR23 була досягнута при концентрації

H_2O_2 2,5 мМ та наважці фотокаталізатора 20 мг (Рис. 5.7). Більш високі концентрації H_2O_2 і наважки фотокаталізатора призводять до зниження ступеня деградації. Ймовірними причинами є побічна реакція молекул H_2O_2 з гідроксильними радикалами та зниження проникнення УФ-випромінювання в об'єм реакційної суміші.

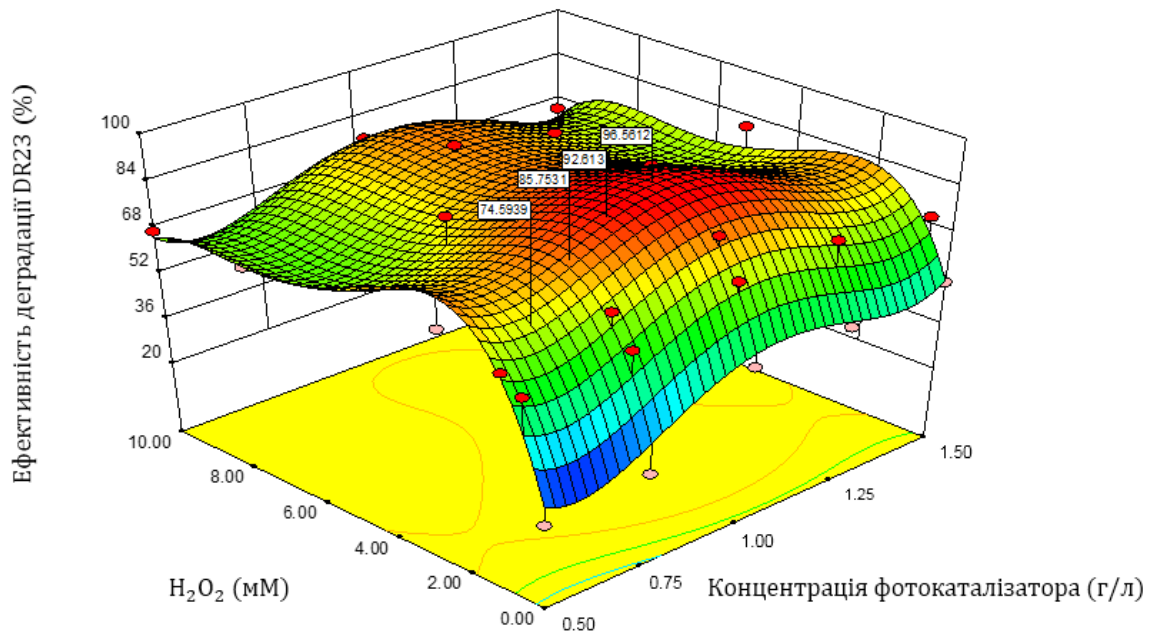


Рис. 5.6 – 3D-діаграма ступеня деградації DR23 (%), як функція концентрації фотокаталізатора P25- TiO_2 (A) та концентрації H_2O_2 (B).

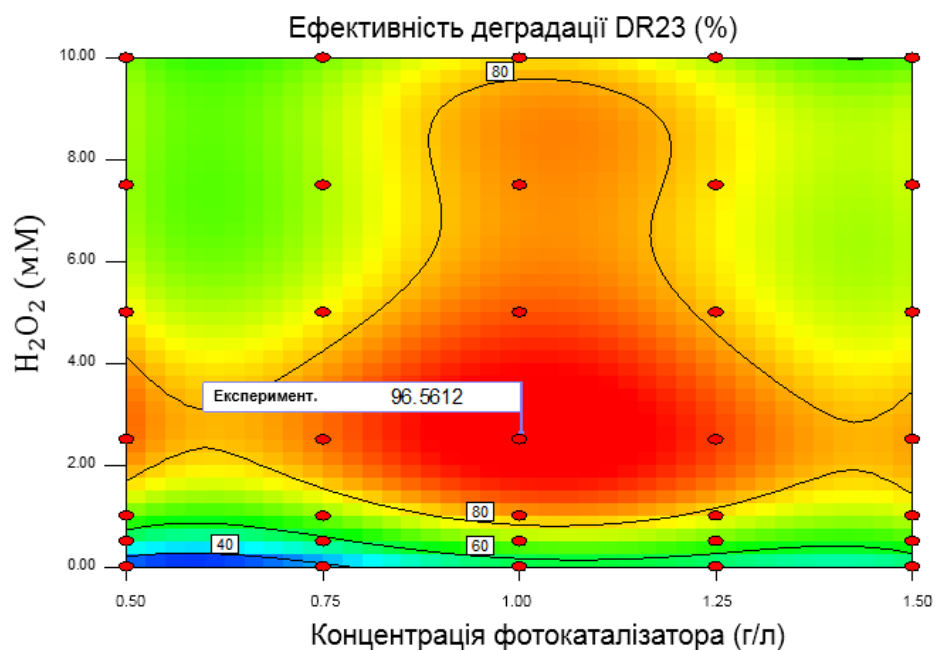


Рис. 5.7 – Контурний графік залежності ступеня фотодеградації DR23 від концентрації фотокаталізатора P25- TiO_2 (A) та концентрації H_2O_2 (B).

5.2. Моніторинг деградації барвників в мікрофотореакторі в режимі реального часу

В даному підрозділі описано принцип роботи мікрофотореактора з контролем концентрації барвника в реакційній суміші в режимі реального часу. Оптичним сигналом є відбите світло від білих частинок TiO_2 . Інтенсивність відбитого світла послаблюється з підвищенням забарвленості розчину. Отже, інтенсивність відбитого світла є мірою концентрації барвника в розчині. Вперше використано люксметр для реєстрації отриманого сигналу через USB-порт на комп'ютер. Таким чином, ступінь фотодеградації барвника можна визначати в режимі реального часу.

Щоб отримати кращу чутливість вимірювання, колір сигнального світла (525 нм) був додатковим до кольору барвника в розчині. У цьому дослідженні використовувалися барвники червоного та оранжевого кольорів (Конго червоний, Метилоранж, DR23). Барвники характеризуються максимумом світлопоглинання в діапазоні довжин хвилі від 460 до 540 нм (Рис. 5.8). Тому додаткове світло було обрано зеленого кольору з довжиною хвилі опромінення 525 нм, яка добре відповідає смугам поглинання використаних барвників (Рис. 5.8).

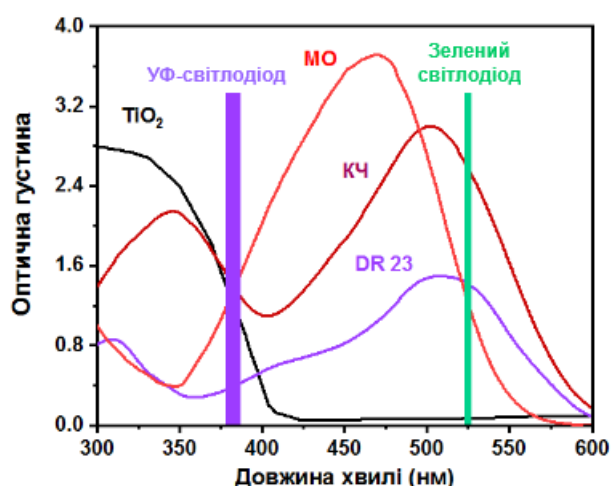


Рис. 5.8 – Спектри світлопоглинання барвників: Конго червоного, Метилоранжу, Direct Red 23. Смуги випромінювання використаних ультрафіолетового та зеленого світлодіодів.

На рис. 5.9 а-в показана залежність інтенсивності відбитого світла від концентрації барвників. Зміни інтенсивності світла добре виражені для всіх трьох досліджуваних барвників. Тому відбите світло використовується в якості аналітичного сигналу для визначення концентрації барвників. Відповідно, наведені залежності є калібрувальними графіками для визначення концентрації барвників (Рис. 5.9). Найбільші зміни (приблизно 700 люксів) спостерігаються для Конго червоного (Рис. 5.9-а), а найменші (600 люкс) – для Метилоранжу (Рис. 5.9-б). Ця відмінність обумовлена різними спектральними характеристиками досліджуваних барвників. Спектральний пік Конго червоного (505 нм) добре відповідає смузі випромінювання зеленого світлодіода при 525 нм (Рис. 5.8). У свою чергу, спектральний пік Метилоранжу (470 нм) менш відповідний до випромінювання зеленого світлодіода (Рис. 5.8).

Зразок P25-TiO₂ (комерційний Aeroxide P25, Evonik) був використаний в якості модельного фотокаталізатора для моніторингу кінетики фотодеградації барвників в режимі реального часу, використавши вимірювання відбитого світла. На рис. 5.10 показані зображення суспензій фотокаталізатора P25-TiO₂, використаних для калібрування. В таблиці 5.4 наведені калібрувальні рівняння для всіх барвників. Проте виявлено, що тип діоксиду титану в суспензії суттєво впливає на досліджувані залежності. Тому калібрувальні криві необхідно будувати окремо для кожного використаного фотокаталізатора.

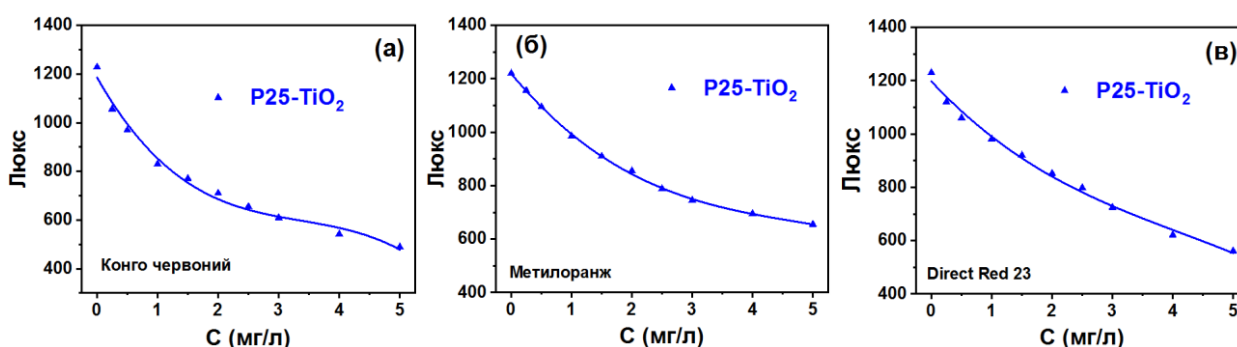


Рис. 5.9 – Калібрувальні криві (в люксах) для визначення концентрації барвників: (а) КЧ; (б) МО; (в) DR23.

Таблиця 5.4.

Залежність відбитого світла (в люксах) від концентрації барвників (в мг/л).

Зразок	Вміст, г/л	Барвник	Рівняння	R ²
P25-TiO ₂	0,5	КЧ	$C_{\text{КЧ}} = -1\text{E-}08 * \text{ЛК}^3 + 4\text{E-}05 * \text{ЛК}^2 - 0.053 * \text{ЛК} + 21,739$	0,9993
P25-TiO ₂	0,5	МО	$C_{\text{МО}} = -4\text{E-}08 * \text{ЛК}^3 + 1\text{E-}04 * \text{ЛК}^2 - 0.1341 * \text{ЛК} + 51,017$	0,9966
P25-TiO ₂	0,5	DR23	$C_{\text{DR23}} = -1\text{E-}09 * \text{ЛК}^3 + 5\text{E-}06 * \text{ЛК}^2 - 0.0181 * \text{ЛК} + 13,38$	0,9965



Рис. 5.10 – Зображення розчинів барвників із суспензіями фотокаталізатора P25-TiO₂ (0,5 г/л), використаного для калібрування. Концентрації барвників КЧ, МО та DR23 становили 0, 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0, 5.0 мг/л.

Інтенсивність світлового сигналу вказано в люксах.

Фотокаталізатор P25 здійснював руйнування Конго червоного в присутності гідроген пероксиду (Рис. 5.11). На рис. 5.11-а показано вплив концентрації H₂O₂ на деградацію Конго червоного під впливом УФ-опромінення. Яскраво видно, що отримані кінетичні криві є плавними. Вимірювання

експериментальних точок здійснюється з періодом часу 5 секунд. Невеликі стрибки шуму на експериментальних лініях, пов'язані з відбиттям світла від великих частинок TiO_2 . Кінетичні криві (Рис. 5.11-а) стають прямолінійними в напівлогарифмічних координатах (Рис. 5.11-б). Цей факт свідчить про те, що розклад барвника є реакцією першого порядку. Криві на рис. 5.11-б дозволили розрахувати константи швидкості реакції. Коефіцієнти кореляції мають досить високі значення ($R^2 = 0,9869-0,9997$).

Розроблена методика може ефективно використовуватися для дослідження безперервної циклічності роботи фотокаталізаторів. На рис. 5.11-в показані результати циклічних експериментів фотодеградації з фотокаталізатором P25- TiO_2 . Константи швидкості реакції кінетичної моделі першого порядку для фотодеградації Конго червоного представлено в таблиці 5.5. Можна зробити висновок, що вимірювання відбитого світла дає змогу контролювати кінетику фотодеградації барвників в режимі реального часу з високою точністю та малою кількістю фотокаталізатора.

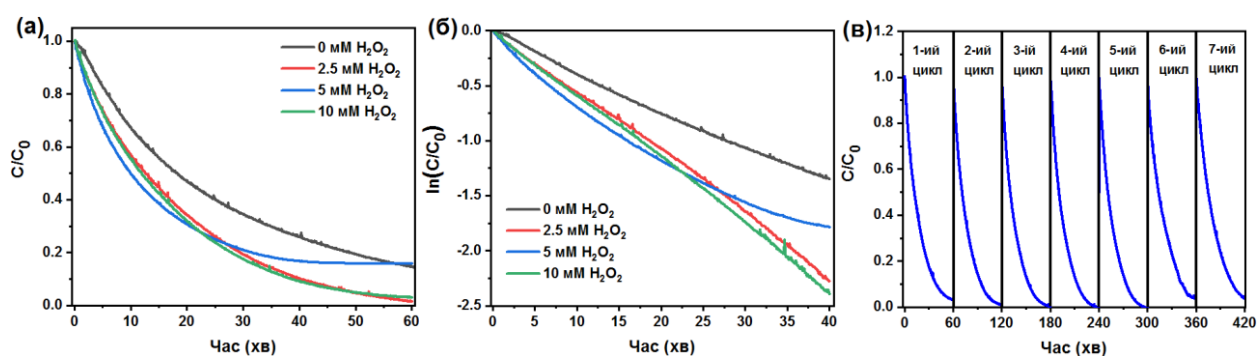


Рис. 5.11 – Моніторинг фотодеградації барвника Конго червоного в режимі реального часу за допомогою P25- TiO_2 : (а) вплив концентрації H_2O_2 (мМ) на фотодеградацію барвника Конго червоного; (б) експериментальні криві, перетворені відповідно до кінетики першого порядку; (в) повторювані цикли деградації КЧ при концентрації H_2O_2 (10 мМ). Умови експерименту: $[\text{P25}] = 0,5$ г/л, $V = 25$ мл, $[\text{КЧ}] = 5$ мг/л.

Таблиця 5.5.

Константи швидкості кінетичної моделі першого порядку фотодеградації Конго червоного на фотокаталізаторі P25-TiO₂.

Вплив H ₂ O ₂			Фотокаталітичні цикли		
[H ₂ O ₂]	k, хв ⁻¹	R ²	Цикл	k, хв ⁻¹	R ²
0	0,0355	0,998	1	0,0575	0,999
2,5	0,0551	0,999	2	0,0634	0,999
5	0,0520	0,987	3	0,0659	0,998
10	0,0582	0,999	4	0,0655	0,999
			5	0,0637	0,999
			6	0,0494	0,993
			7	0,0473	0,999

5.3. Фотокаталітичні властивості TiO₂, отриманого низькотемпературним методом

Фотокаталізатор отриманий низькотемпературним методом (LT-TiO₂) досліджувався спільно з науковцями із Ягеллонського університету. В роботі [167] детально описано кристалічну структуру, морфологію та синтез фотокаталізатора. За даних умов синтезу автори статті [167] отримали чистий рутил. Середній розмір кристалітів становить 9 нм. Площа поверхні BET зразка LT-TiO₂ становить 63 м²/г. Три барвники (КЧ, МО і DR23) були використані для випробування фотокаталітичної активності зразка LT-TiO₂. Новизною дослідження є встановлення фотокаталітичної активності зразка LT-TiO₂ в присутності гідроген пероксиду, як допоміжного окисника. Моніторинг фотодеградації барвників проведено в режимі реального часу за допомогою люксометру. Холості експерименти без УФ-опромінення підтвердили відсутність деградації і адсорбції барвника на поверхні рутильного зразка. Таким чином, знебарвлення модельних барвників було результатом лише фотокаталітичної деградації.

На рис. 5.12а-в представлено кінетичні криві розкладу барвників КЧ, МО та DR23 за допомогою фотокаталізатора LT-TiO₂ та гідроген пероксиду. Усі експерименти проводилися з моніторингом відбитого світла в режимі реального часу, як описано вище. Кінетичні дані свідчать про те, що пероксид водню прискорює фотокаталітичну деградацію в три-чотири рази. Прискорюючий ефект залежить від концентрації гідроген пероксиду. Кінетична модель першого порядку добре описує отримані експериментальні дані (Рис. 5.12г-д). Про хорошу лінеаризацію кінетичних кривих у напівлогарифмічних координатах свідчать високі значення коефіцієнтів кореляції R² (Таблиця 5.7).

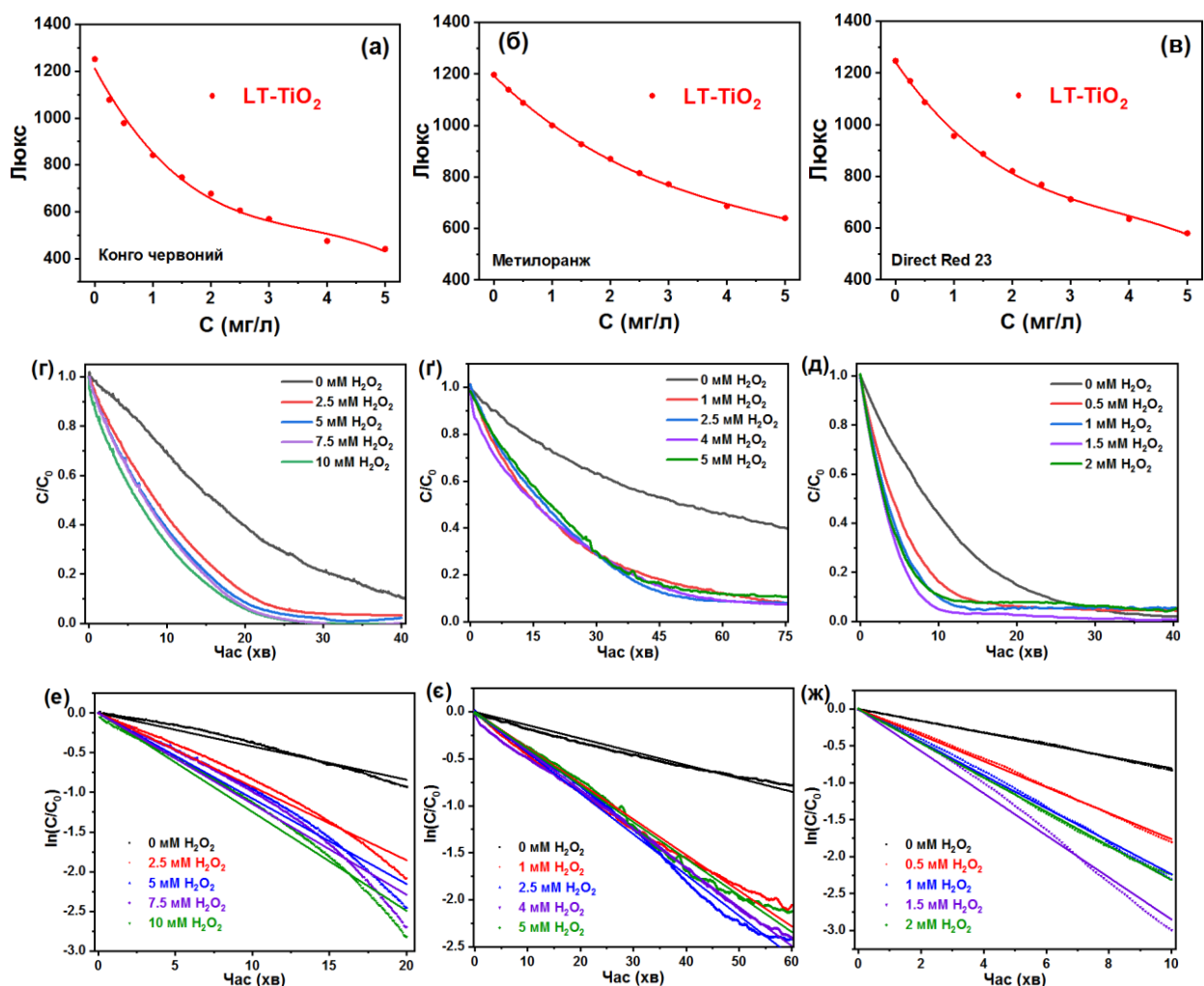


Рис. 5.12 – Калібрувальні криві (в люксах) для визначення концентрації барвників: (а) КЧ; (б) МО; (в) DR23. Фотодеградація барвників (г) КЧ, (г) МО, (д) DR23 з використанням 0,5 г/л LT-TiO₂: (г, г, д) вплив концентрації H₂O₂ на кінетику розкладу барвників; (е, е, ж) кінетичні криві, перетворені відповідно до кінетичної моделі першого порядку.

Таблиця 5.6.

Залежність відбитого світла (в люксах) від концентрації барвників (в мг/л).

Зразок	Вміст, г/л	Барвник	Рівняння	R ²
LT-TiO ₂	0,5	КЧ	$C_{\text{КЧ}} = -1\text{E-}08 \cdot \text{лк}^3 + 4\text{E-}05 \cdot \text{лк}^2 - 0,0429 \cdot \text{лк} + 17,469$	0,9948
LT-TiO ₂	0,5	МО	$C_{\text{МО}} = -2\text{E-}08 \cdot \text{лк}^3 + 6\text{E-}05 \cdot \text{лк}^2 - 0,0695 \cdot \text{лк} + 30,731$	0,9988
LT-TiO ₂	0,5	DR23	$C_{\text{DR23}} = -1\text{E-}08 \cdot \text{лк}^3 + 4\text{E-}05 \cdot \text{лк}^2 - 0,0563 \cdot \text{лк} + 25,07$	0,9992

На рис. 5.13а-в показані константи швидкості деградації барвників КЧ, МО та DR23 залежно від концентрації H₂O₂. Загалом збільшення концентрації гідроген пероксиду призводить до збільшення значень константи швидкості реакції. Оптимальні концентрації H₂O₂ становлять: 10 мМ для КЧ, 2,5 мМ для МО, 1,5 мМ для DR23. При цих концентраціях H₂O₂ були отримані наступні ступені фотодеградації: 99,9 % протягом 30 хв для КЧ, 92,13 % протягом 90 хв для МО, 99,80 % протягом 50 хв для DR23.

Визначено, що константи швидкості деградації залежать від типу барвника. Максимальне значення константи швидкості реакції зафіксовано для барвника DR23 ($k = 0,2851 \text{ хв}^{-1}$), а мінімальне для барвника МО ($k = 0,0433 \text{ хв}^{-1}$).

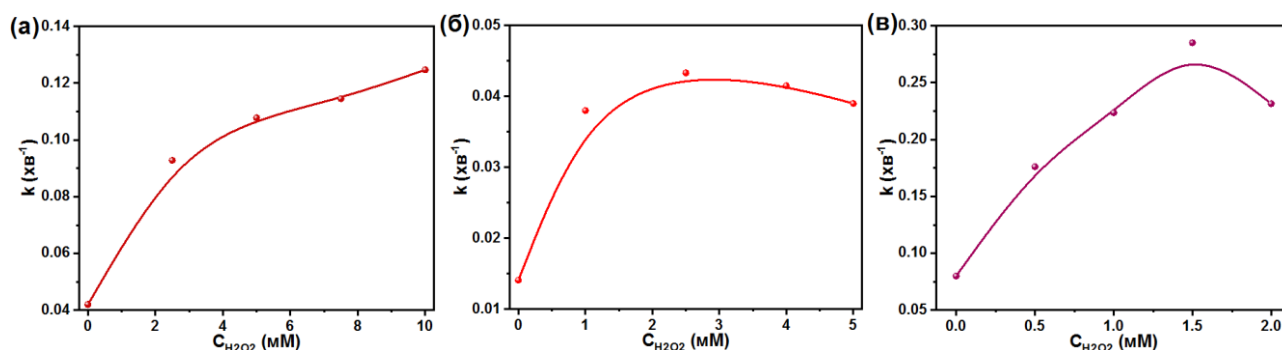


Рис. 5.13 – Константи швидкості реакції в залежності від концентрації H₂O₂ для барвників: (а) КЧ, (б) МО, (в) DR23 з використанням 0,5 г/л LT-TiO₂.

Таблиця 5.7.

Константи швидкості фотодеградації барвників КЧ, МО та DR23
із зразком LT-TiO₂.

КЧ			МО			DR23		
[H ₂ O ₂]	<i>k</i> , хв ⁻¹	R ²	[H ₂ O ₂]	<i>k</i> , хв ⁻¹	R ²	[H ₂ O ₂]	<i>k</i> , хв ⁻¹	R ²
0	0,0420	0,9906	0	0,0141	0,9947	0	0,0801	0,9987
2,5	0,0928	0,9938	1	0,0380	0,9952	0,5	0,1761	0,9988
5	0,1078	0,9924	2,5	0,0433	0,9978	1	0,2236	0,9986
7,5	0,1145	0,9886	4	0,0415	0,9987	1,5	0,2851	0,9959
10	0,1247	0,9945	5	0,0390	0,9964	2	0,2315	0,9993

Розроблену в дисертації методику реєстрації кінетики фотодеградації барвників дуже зручно використовувати для проведення циклічних експериментів з фотокаталізу. Зокрема, її було використано для дослідження стабільності фотокаталізатора LT-TiO₂. На рис. 5.14 а,в,г показано отримані кінетичні криві під час циклічних експериментів деградації барвників. Отримані результати свідчать про те, що фотокаталітична активність зразка LT-TiO₂ повільно знижується під час послідовних циклів деградації барвників. На рис. 5.14 б,г,д показано тенденції зниження констант швидкості фотодеградації: *k* зменшується з 0,1296 хв⁻¹ до 0,0759 хв⁻¹ для КЧ, від 0,0415 хв⁻¹ до 0,0235 хв⁻¹ для МО і від 0,2852 хв⁻¹ до 0,2007 хв⁻¹ для DR23.

На рис. 5.15 показано 3D-діаграми ефективності деградації барвників для фотокаталізатора LT-TiO₂. Для Конго червоного оптимальна концентрація H₂O₂ становить 10 мМ, що призводить до збільшення фотодеградації на 21,1%, порівняно з експериментом без H₂O₂. Для Метилоранжу оптимальна концентрація H₂O₂ становить 2,5 мМ, і призводить до збільшення фотодеградації на 27,6%. Для DR23 оптимальна концентрація H₂O₂ 1,5 мМ призводить до збільшення фотодеградації на 4,4%. Можна зробити висновок, що фотокаталізатор LT-TiO₂ є більш ефективним для деградації барвників КЧ та DR23, ніж P25-TiO₂ в присутності H₂O₂. Як виявлено, гідроген пероксид

покращує фотокаталітичну активність саме рутильної фази.

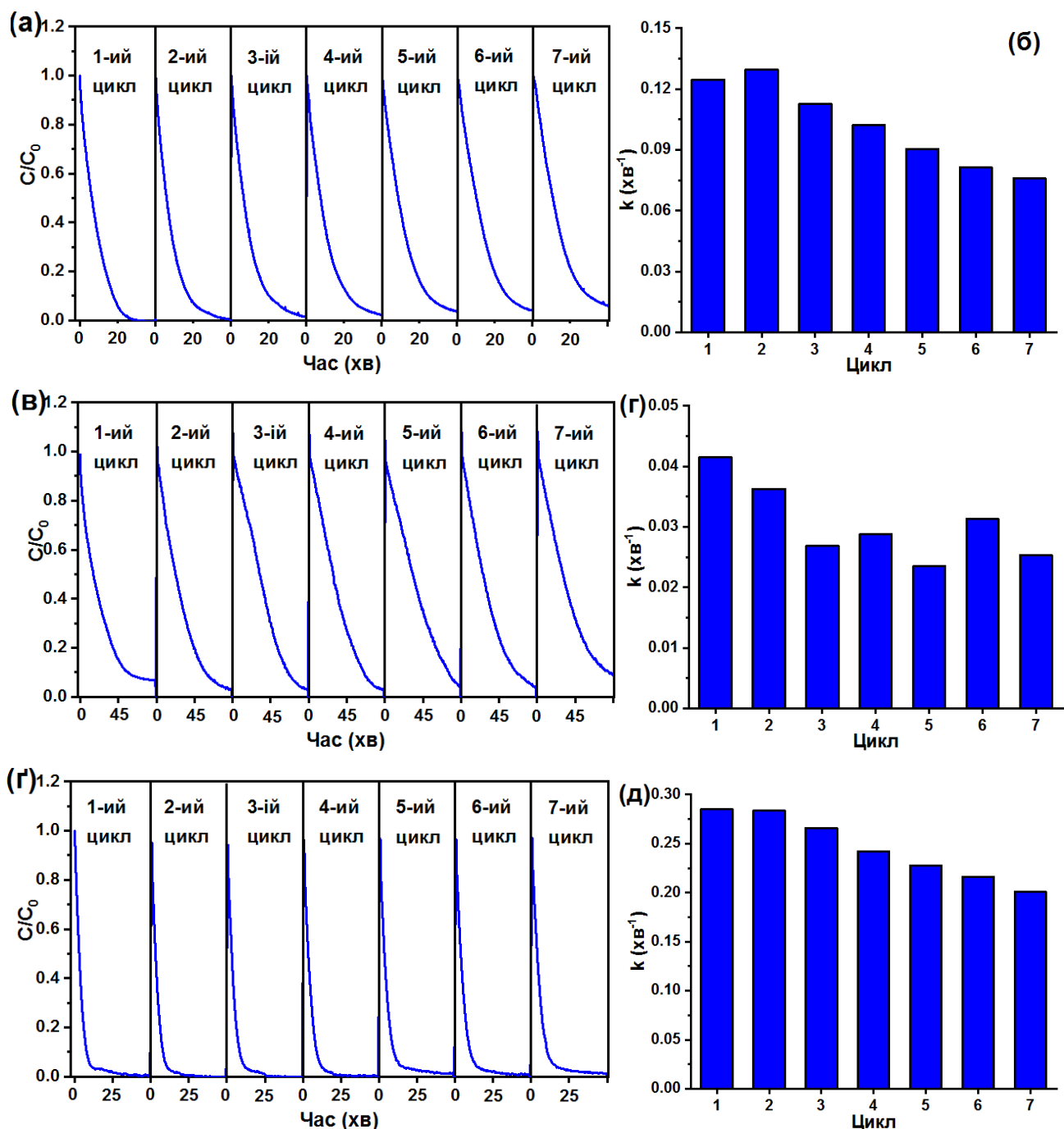


Рис. 5.14 – Циклічні випробування активності фотокаталізатора LT-TiO₂ у присутності H₂O₂ для барвників: КЧ (а), МО (в), DR23 (г). Значення констант швидкості фотодеградації барвників: (б) КЧ, (г) МО, (д) DR23.

Фотокаталітичну деградацію барвників на поверхні фотокаталізатора можна представити у вигляді таких рівнянь:

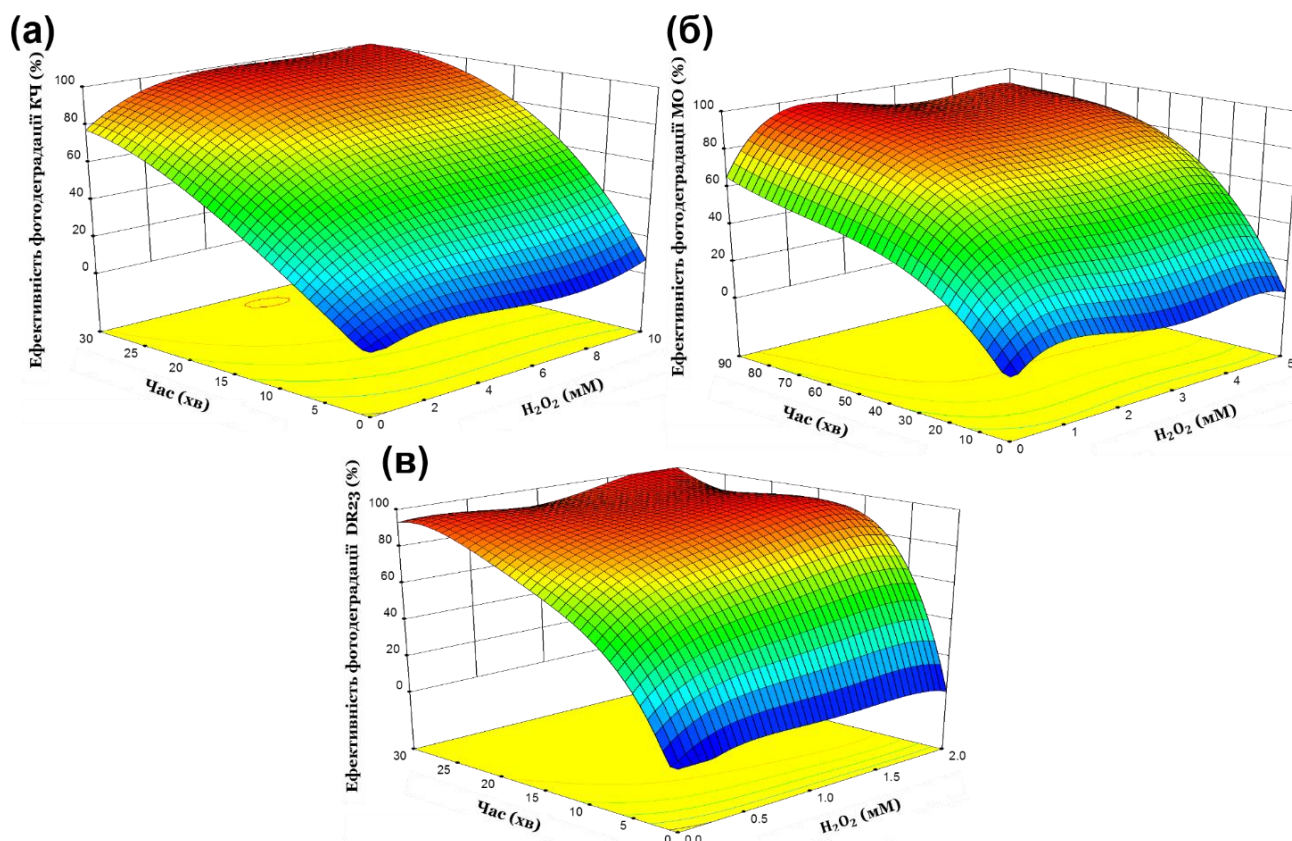
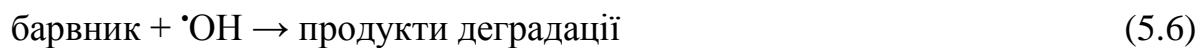


Рис. 5.15 – 3D-діаграми фотодеградації барвників: (а) КЧ; (б) МО; (в) DR23 за допомогою фотокаталізатора LT-TiO₂ (0,5 г/л).

5.4. Фотокаталітичні властивості TiO₂, отриманого методом обернених міцел

Фотокаталізатор отриманий методом обернених міцел (RM-TiO₂)

досліджувався спільно з науковцями із Ягеллонського університету. В роботі [167] детально описано кристалічну структуру, морфологію та синтез фотокаталізатора. За даних умов синтезу автори статті [167] отримали чистий рутил з розміром кристалітів 5,4 нм. Площа поверхні BET зразка RM-TiO₂ становить 39 м²/г. Три барвники (КЧ, МО і DR23) були використані для випробування фотокаталітичної активності TiO₂, отриманого методом обернених міцел. Усі експерименти проводилися в присутності гідроген пероксиду, як допоміжного окисника. Кінетичні експерименти без УФ-опромінення підтвердили відсутність змін забарвлення барвника. Тому знебарвлення модельних барвників було результатом лише фотокаталітичної деградації.

На рис. 5.16 г-д показано кінетичні криві розкладу барвників КЧ, МО та DR23 за допомогою фотокаталізатора RM-TiO₂, при різних концентраціях H₂O₂. Виявилося, що пероксид водню має значний вплив на швидкість деградації барвників. Напівлогарифмічне перетворення записаних кінетичних кривих призвело до отримання лінійних графіків (Рис. 5.16 е-ж). Отже, первинні кінетичні криві близькі до експоненціальних кривих. Цей факт вказує на те, що деградація барвників є реакцією першого порядку. Відповідно до кінетичної моделі першого порядку, концентрація барвника у момент часу τ , описується рівнянням $C_{\tau} = C_0 \cdot e^{-k\tau}$, де C_0 — початкова концентрація барвника, k — константа швидкості реакції. Константа швидкості k дорівнює нахилу кінетичної кривої, проведеної в напівлогарифмічних координатах ($-\ln(C/C_0)$) в залежності від часу τ . Константи швидкості першого порядку деградації барвників КЧ, МО та DR23 розраховували за кривими, зображеними на рис. 5.16 г, г, д, відповідно. На рис. 5.16г-д показано вплив концентрації H₂O₂ на константи швидкості деградації для досліджуваних барвників. Усі три рисунки показали однаково закономірність. Зі збільшенням концентрації гідроген пероксиду константи швидкості деградації спочатку збільшуються, а потім залишаються стабільними. Оптимальними концентраціями H₂O₂ є: 15 мМ для барвника КЧ, 5 мМ для барвника МО, 10 мМ для барвника DR23. При цих концентраціях H₂O₂ були отримані наступні ступені

фотодеградації: 92,7% протягом 50 хв для барвника КЧ, 97,9% протягом 15 хв для барвника МО, 97,6% протягом 60 хв для барвника DR23. Прискорюючий ефект гідроген пероксиду пояснюється утворенням гідроксильних радикалів відповідно до наступних рівнянь [168]:

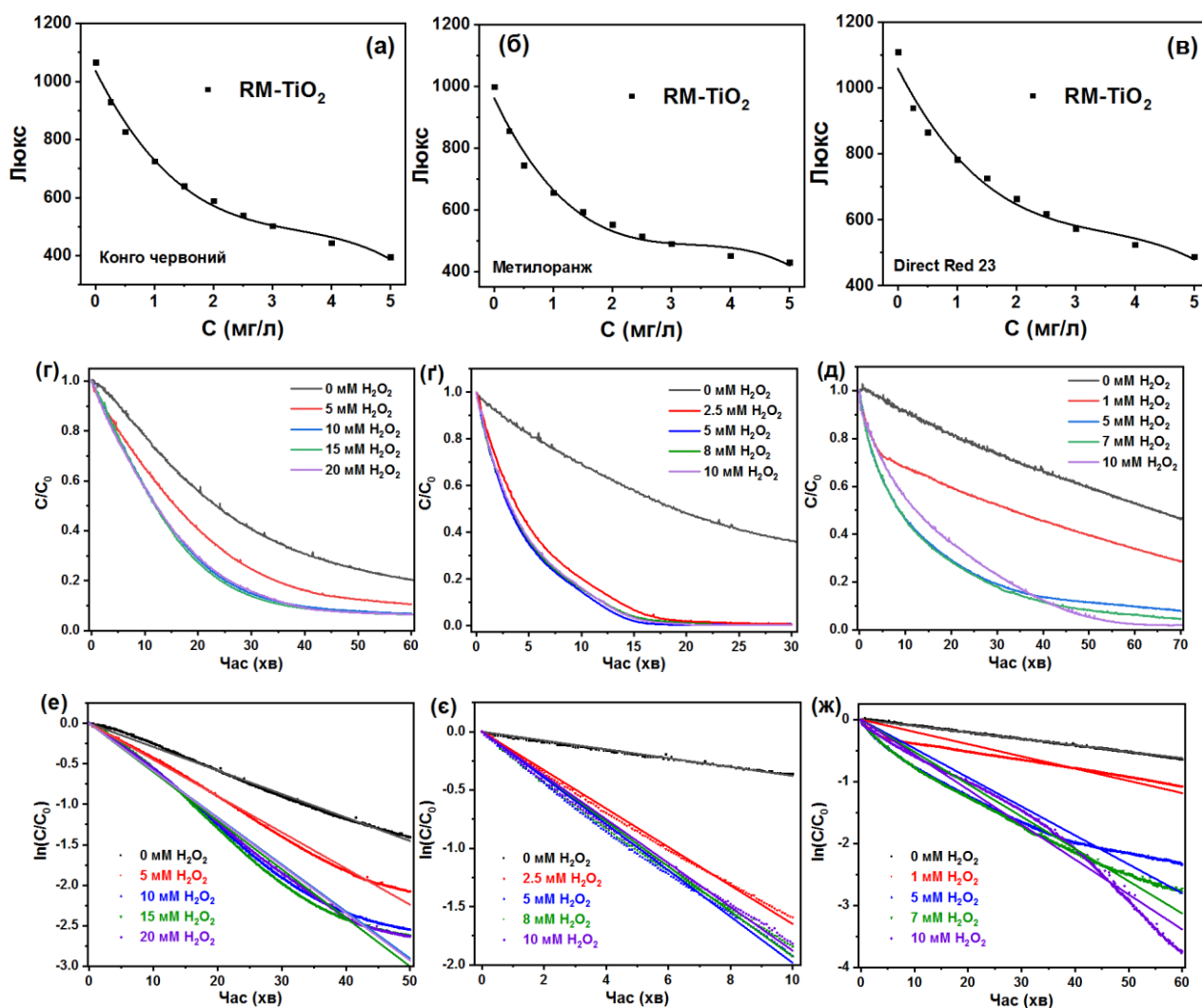


Рис. 5.16 – Калібрувальні криві (в люксах) для визначення концентрації барвників: (а) КЧ; (б) МО; (в) DR23. Фотодеградація барвників (г) КЧ, (д) МО, (е) DR23 з використанням 0,5 г/л RM-TiO₂: (в, г, д) вплив концентрації H₂O₂ на кінетику розкладу барвників; (ж, з, и) кінетичні криві, перетворені відповідно до кінетичної моделі першого порядку.

Пероксид водню реагує з аніонами супероксиду з утворенням гідроксильних радикалів:



Надмірна концентрація гідроген пероксиду може призвести до уповільнення реакцій фотодеградації барвників. Причина в тому, що високі концентрації H_2O_2 прискорюють побічні реакції з активними формами $\cdot\text{OH}$ та $h_{\nu\text{B}}^+$:



Таблиця 5.8.

Залежність відбитого світла (в люксах) від концентрації барвників (в мг/л).

Зразок	Вміст, г/л	Барвник	Рівняння	R ²
RM-TiO ₂	1,5	КЧ	$C_{\text{КЧ}} = -2\text{E}-08*\text{ЛК}^3 + 6\text{E}-05*\text{ЛК}^2 - 0,0588*\text{ЛК} + 20,244$	0,9995
RM-TiO ₂	1,5	МО	$C_{\text{МО}} = -6\text{E}-08*\text{ЛК}^3 + 2\text{E}-04*\text{ЛК}^2 - 0,1308*\text{ЛК} + 37,097$	0,9939
RM-TiO ₂	1,5	DR23	$C_{\text{DR23}} = -2\text{E}-08*\text{ЛК}^3 + 7\text{E}-05*\text{ЛК}^2 - 0,0769*\text{ЛК} + 27,696$	0,9957

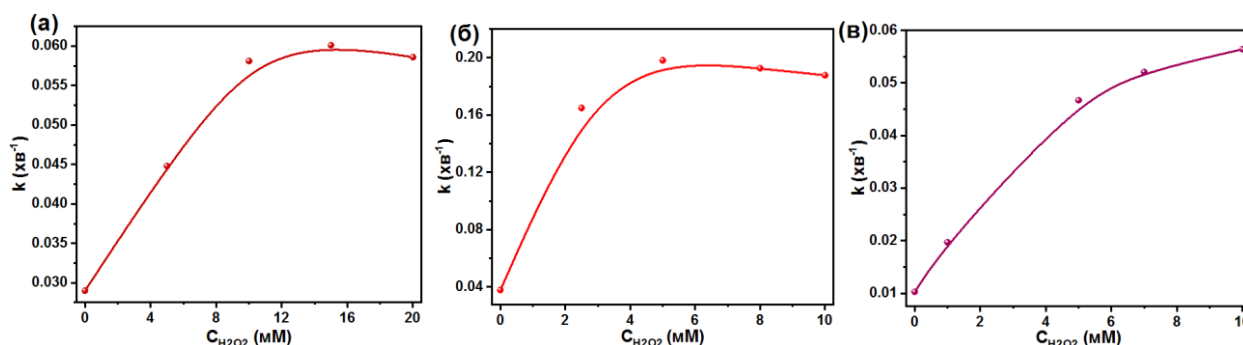


Рис. 5.17 – Константи швидкості реакції в залежності від концентрації H_2O_2 для барвників: (а) КЧ, (б) МО, (в) DR23 з використанням 1,5 г/л RM-TiO₂.

Циклічні експерименти з фотодеградації барвників проводили для підтвердження стабільності активності фотокаталізатора RM-TiO₂ (Рис. 5.18а, в, г). Тривалість повторних експериментів фотодеградації становила 75, 40 та 60 хв для барвників КЧ, МО та DR23 відповідно.

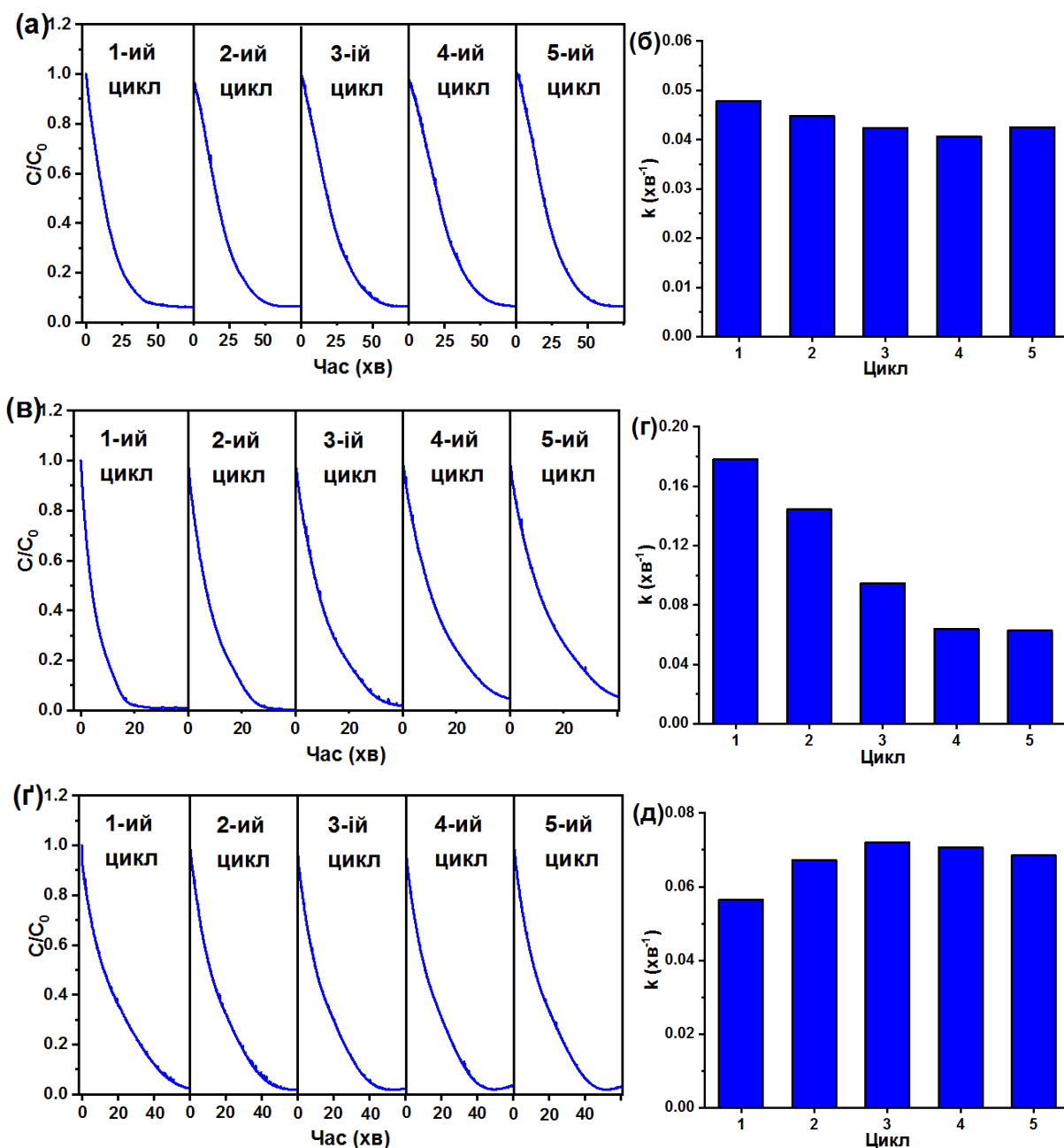


Рис. 5.18 – Циклічні випробування активності фотокаталізатора RM-TiO₂ з використанням барвників: (а) КЧ; (в) МО; (г) DR23. Константи швидкості повторюваних реакцій деградації барвників: (б) КЧ, (г) МО, (д) DR23. Концентрації H₂O₂ становили 20 мМ (для КЧ), 8 мМ (для МО), 10 мМ (для DR23).

Отримані результати показують, що зразок RM-TiO₂ зберігає фотокаталітичну активність протягом п'яти послідовних циклів деградації барвників. Проте барвники показали різні тенденції зміни константи швидкості реакції (Рис. 5.18б, г, д). У випадку барвника Конго червоного значення k дещо зменшуються від 0,0478 хв⁻¹ до 0,0406 хв⁻¹ (Рис. 5.18б). У випадку барвника Метилоранжу значення k істотно зменшуються від 0,1779 хв⁻¹ до 0,0628 хв⁻¹ (Рис. 5.18г). У випадку барвника DR23 значення k збільшуються від 0,0565 хв⁻¹ до 0,0720 хв⁻¹ (Рис. 5.18д).

Таблиця 5.9.

Константи швидкості реакції кінетичної моделі першого порядку фотодеградації барвників КЧ, МО і DR23 зразком RM-TiO₂.

КЧ			МО			DR23		
[H ₂ O ₂]	k , хв ⁻¹	R ²	[H ₂ O ₂]	k , хв ⁻¹	R ²	[H ₂ O ₂]	k , хв ⁻¹	R ²
0	0,0290	0,9988	0	0,0367	0,9995	0	0,0103	0,9992
5	0,0448	0,9987	2,5	0,2092	0,9961	1	0,0197	0,9739
10	0,0581	0,9949	5	0,2546	0,9791	5	0,0467	0,9761
15	0,0601	0,9943	8	0,1819	0,9936	7	0,0521	0,9899
20	0,0586	0,9976	10	0,2224	0,9888	10	0,0564	0,9925

З метою перевірки розробленого методу аналізу кінетики деградації в реальному часі кінцеві розчини барвників аналізували за допомогою UV-Vis спектрофотометрії. На рис. 5.19а-в показано спектри розчинів, отриманих після експериментів з фотодеградації барвників. Визначені кінцеві концентрації барвників, отримані за допомогою спектрофотометрії, виявилися добре узгодженими з концентраціями, отриманими за допомогою люксметра. Коефіцієнти кореляції знаходяться в межах від 0,996 до 0,998 (Рис. 5.19г-д). Таким чином, вимірювання відбитого світла дають надійні дані для моніторингу фотокаталітичної деградації барвників у режимі реального часу.

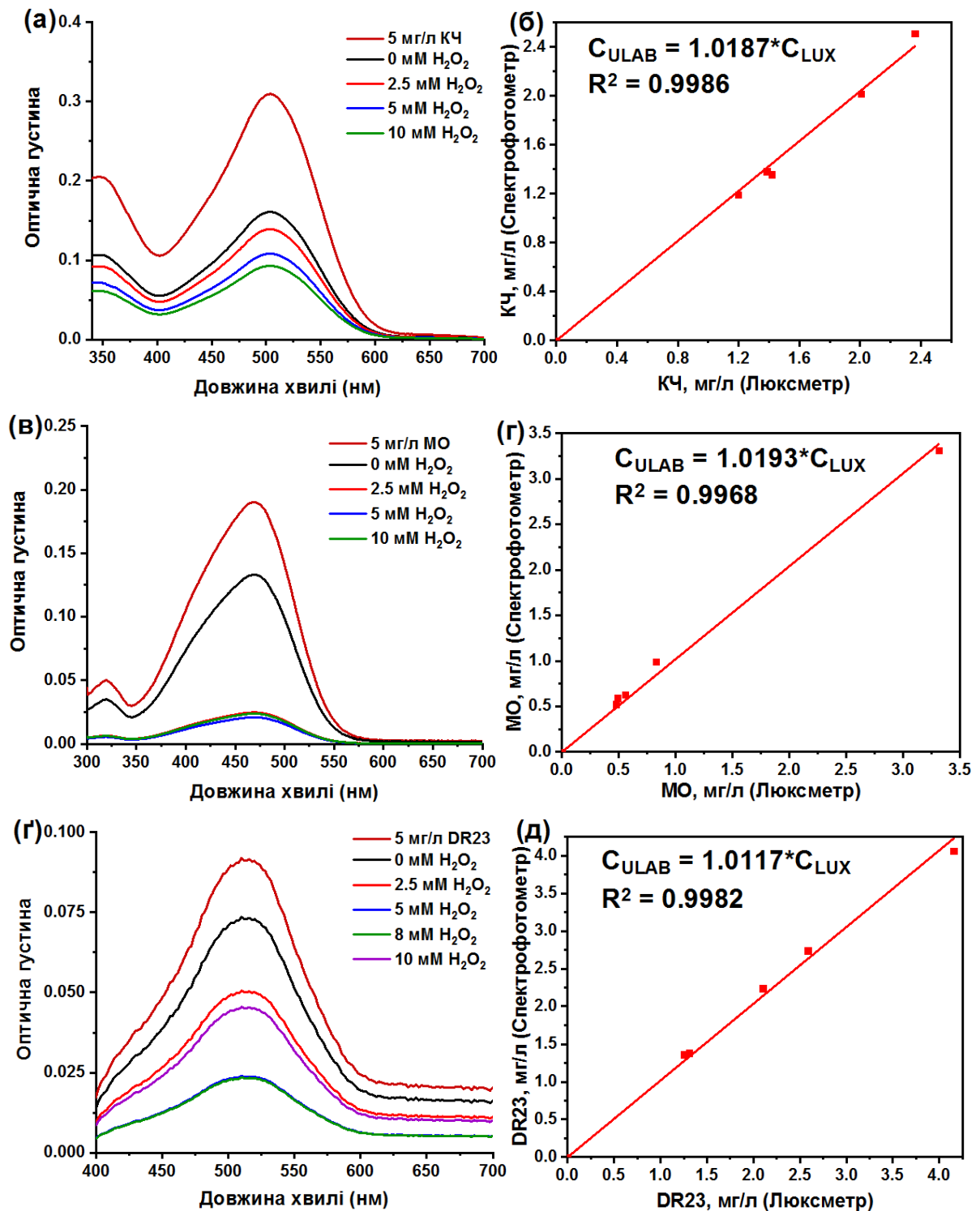


Рис. 5.19 – Спектри розчинів барвників: (а) КЧ, (в) МО та (г) DR23, отриманих після 20, 10 та 20 хв опромінення відповідно. Порівняння концентрацій барвників, отриманих за допомогою спектрофотометра та розрахованими значеннями за допомогою люксметра: (б) КЧ, (г) МО та (д) DR23.

На рис. 5.20 показано 3D-діаграми ефективності деградації для фотокаталізатора RM-TiO₂. Показано, що ступінь деградації залежить, як від

часу, так і від концентрації H_2O_2 . Прискорююча дія H_2O_2 на ефективність деградації пояснюється збільшенням утворення $\cdot\text{OH}$ радикалів. Було помічено, що для Конго червоного оптимальна концентрація H_2O_2 становить 15 мМ. Такий вміст H_2O_2 веде до збільшення фотодеградації на 17,2% на поверхні зразка RM-TiO_2 . Для Метилоранжу оптимальна концентрація H_2O_2 5 мМ веде до збільшення фотодеградації на 47,9%. Для барвника DR23 оптимальна концентрація H_2O_2 10 мМ веде до збільшення фотодеградації на 50,3%, в порівнянні з експериментом без H_2O_2 .

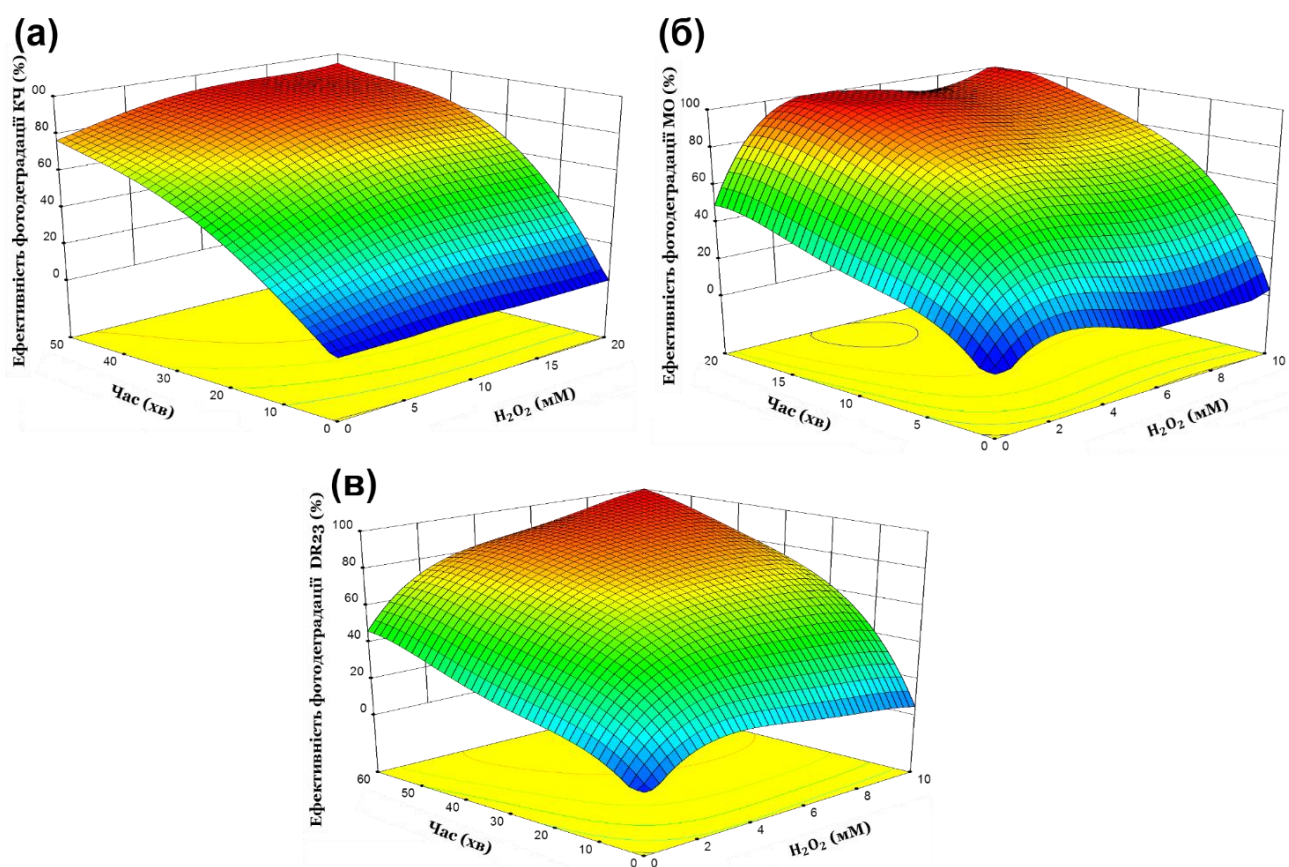


Рис. 5.20 – 3D-діаграми фотодеградації барвників: (а) КЧ; (б) МО; (в) DR23 за допомогою фотокаталізатора RM-TiO_2 (1,5 г/л).

5.5. Фотокаталітичні властивості жовтого TiO_2 , отриманого пероксидним методом

Жовтий TiO_2 був отриманий для визначення фотокаталітичної активності у видимій області спектра світла та досліджувався спільно з науковцями із

Ягеллонського університету. В роботі [169] детально описано кристалічну структуру, морфологію та синтез фотокаталізатора. ІЧ-спектроскопія та X-променевий аналіз підтвердили наявність поверхневих пероксо-комплексів, що зумовлюють жовте забарвлення зразка. Показано, що зменшення енергії забороненої зони (3,05 eV) є результатом анодного зсуву країв зон провідності та валентної зони на 0,30 та 0,15 eV, відповідно. Додавання невеликої кількості сильного акцептора електронів (H_2O_2) в систему забезпечує додаткову кількість радикалів $\cdot\text{OH}$ за допомогою відновного механізму. При вищих концентраціях H_2O_2 окиснення відбувається більш ефективно. Знебарвлення Конго червоного вказує на покращення фотоактивності за рахунок посиленої активації пероксиду водню.

На рис. 5.21а,в,г представлено кінетичні криві розкладу Конго червоного за допомогою різних концентрацій фотокаталізатора TiO_2 та гідроген пероксиду. Усі експерименти проводилися з моніторингом відбитого світла в режимі реального часу, як описано в підрозділі 2.6.2. Прискорюючий ефект залежить від концентрації гідроген пероксиду. Кінетична модель першого порядку добре описує отримані експериментальні дані (Рис. 5.21б,г,д). Про хорошу лінеаризацію кінетичних кривих у напівлогарифмічних координатах свідчать високі значення коефіцієнтів кореляції R^2 у таблиці 5.10.

На рис. 5.22а-в показані константи швидкості деградації КЧ, для різних концентрацій фотокаталізатора 0,5 г/л, 1,0 г/л та 1,5 г/л, залежно від концентрації H_2O_2 . Загалом збільшення концентрації гідроген пероксиду призводить до збільшення значень константи швидкості реакції. Оптимальні концентрації H_2O_2 становлять: 5 мМ для концентрацій фотокаталізатора 0,5 г/л, 10 мМ для 1,0 г/л, 3 мМ для 1,5 г/л. При цих концентраціях H_2O_2 були отримані наступні константи швидкості реакції: 0,1619 хв^{-1} протягом 30 хв для концентрації фотокаталізатора 0,5 г/л TiO_2 , 0,2070 хв^{-1} для 1,0 г/л TiO_2 , 0,1339 хв^{-1} для 1,5 г/л TiO_2 .

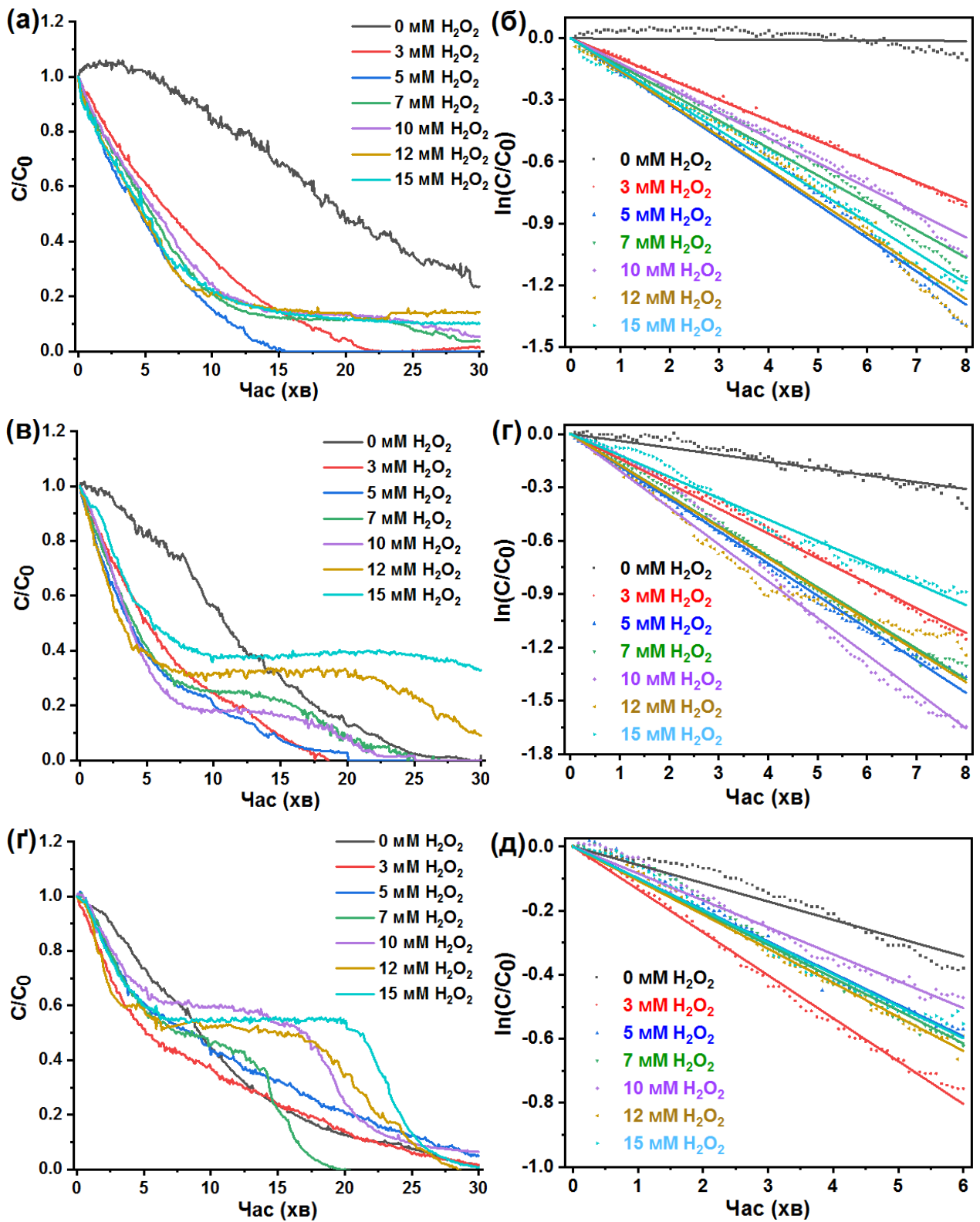


Рис. 5.21 – Моніторинг фотодеградації в режимі реального часу (а, б) 0,5 г/л TiO_2 , (в, г) 1,0 г/л TiO_2 , (д, е) 1,5 г/л жовтого TiO_2 , отриманого пероксидним методом: (а, в, г) вплив концентрації H_2O_2 на кінетику розкладу КЧ; (б, г, д) кінетичні криві, перетворені відповідно до кінетичної моделі першого порядку.

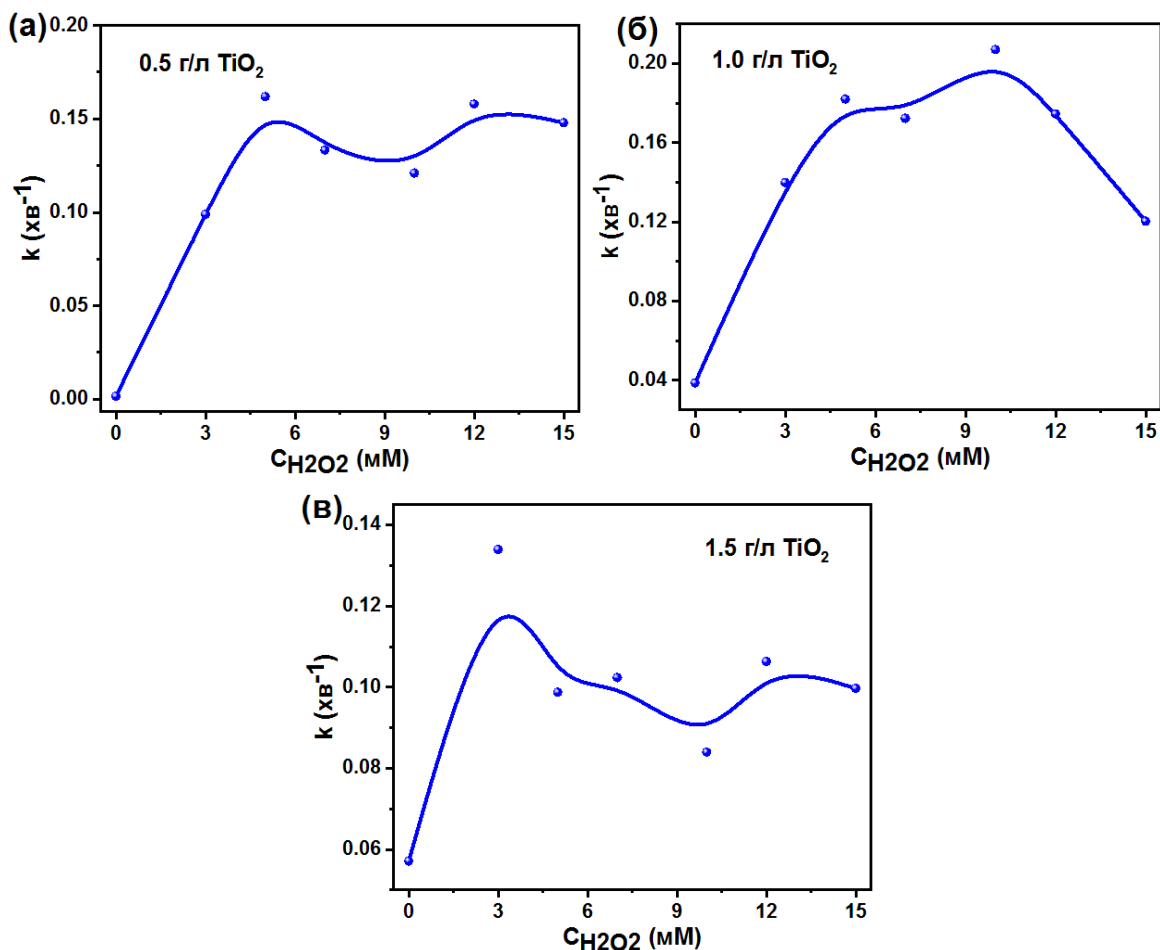


Рис. 5.22 – (а, б, в) Константи швидкості реакції в залежності від концентрації H₂O₂ ([КЧ] = 5 мг/л).

Визначено, що константи швидкості деградації залежать від концентрації фотокаталізатора в реакційній суміші. Максимальне значення константи швидкості реакції зафіксовано для концентрації фотокаталізатора 1,0 г/л ($k = 0,2070 \text{ хв}^{-1}$), а мінімальне для концентрації фотокаталізатора 0,5 г/л ($k = 0,0016 \text{ хв}^{-1}$). Як показано на рис. 5.23, при відсутності гідроген пероксиду та низькій концентрації фотокаталізатора 0,5 г/л, не вдається досягти 100% розкладу барвника за час реакції 30 хв. Контурні лінії демонструють, що обидва параметри впливають на ефективність деградації барвника. Збільшення вмісту фотокаталізатора збільшує ступінь розкладу КЧ. Це можна пояснити збільшенням кількості активних центрів фотокаталізатора для генерації радикалів $\cdot\text{ОН}$. Пари електрон-дірка, що утворюються на поверхні каталізатора, збільшують швидкість фотодеградації барвників [170].

Таблиця 5.10.

Константи швидкості фотодеградації КЧ в присутності жовтого TiO_2 за різних концентрацій каталізатора.

$[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ г/л}$			$[\text{TiO}_2] = 1,0 \text{ г/л}$			$[\text{TiO}_2] = 1,5 \text{ г/л}$		
$[\text{H}_2\text{O}_2]$	$k, \text{ хв}^{-1}$	R^2	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	$k, \text{ хв}^{-1}$	R^2	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	$k, \text{ хв}^{-1}$	R^2
0	0,0016	0,901	0	0,0387	0,967	0	0,0571	0,977
3	0,0997	0,999	3	0,1395	0,998	3	0,1339	0,998
5	0,1619	0,996	5	0,1820	0,998	5	0,0987	0,994
7	0,1333	0,995	7	0,1723	0,998	7	0,1023	0,992
10	0,1210	0,997	10	0,2070	0,993	10	0,0839	0,994
12	0,1585	0,993	12	0,1745	0,982	12	0,1063	0,997
15	0,1489	0,995	15	0,1203	0,994	15	0,0996	0,994

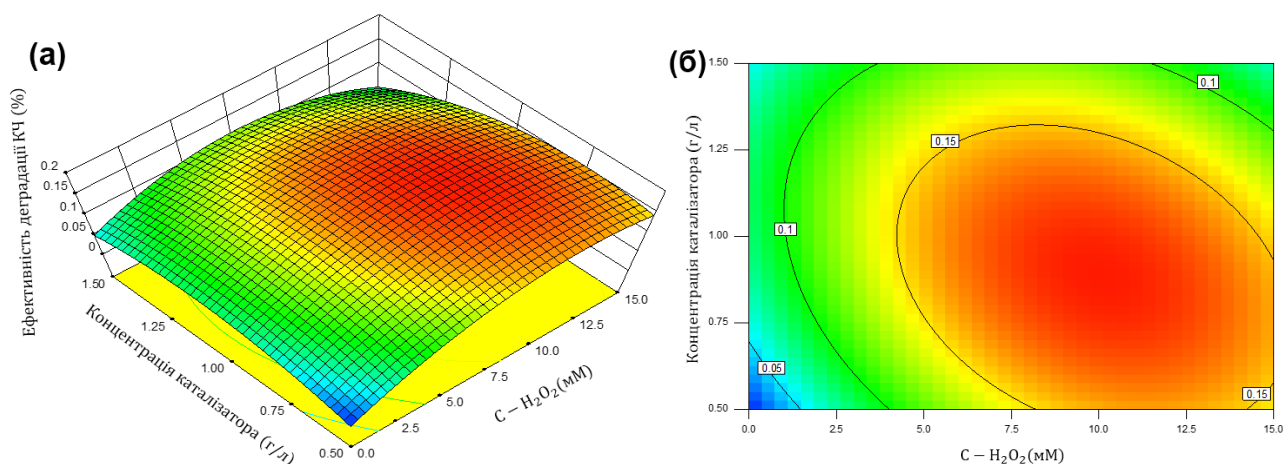


Рис. 5.23 – Вплив концентрації H_2O_2 та фотокаталізатора жовтого TiO_2 на деградацію КЧ.

Стабільність фотокаталізатора TiO_2 отриманого пероксидним методом була перевірена під час повторних експериментів фотодеградації КЧ. На рис. 5.24а, в, г показано отримані кінетичні криві. Отримані результати свідчать про те, що фотокаталітична активність зразка жовтого TiO_2 , повільно знижується під час послідовних семи циклів деградації. На рис. 5.24б, г, д показано тенденції зниження констант швидкості фотодеградації: k зменшується від $0,1433 \text{ хв}^{-1}$ до $0,1255 \text{ хв}^{-1}$ для $0,5 \text{ г/л}$ TiO_2 , від $0,1731 \text{ хв}^{-1}$ до $0,1511 \text{ хв}^{-1}$ для $1,0 \text{ г/л}$ TiO_2 і від

0,1024 хв⁻¹ до 0,0876 хв⁻¹ для 1,5 г/л TiO₂.

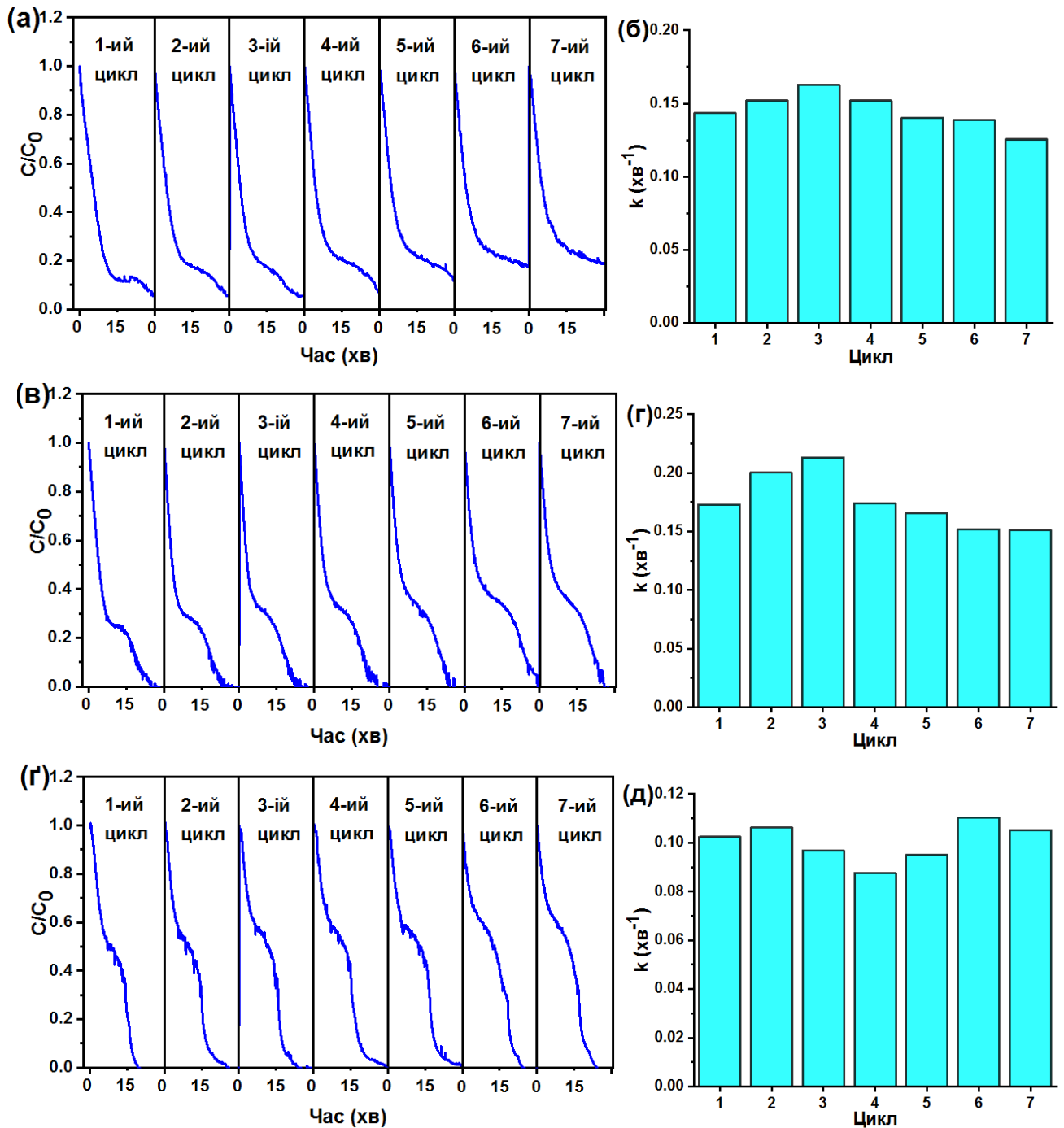


Рис. 5.24 – Циклічні випробування активності фотокаталізатора жовтого TiO₂, у присутності гідроген пероксиду при вмісті фотокаталізатора 0,5 г/л (а), 1,0 г/л (в), 1,5 г/л (г). Значення констант швидкості деградації барвників: (б) 0,5 г/л, (г) 1,0 г/л, (д) 1,5 г/л. Концентрації H₂O₂ становили 10 мМ (для КЧ), 4 мМ (для МО), 1,5 мМ (для DR23).

5.6. Фотокаталітичні властивості гетеронаноструктурованого TiO₂/AgI у видимій області спектру світла

Гетеронаноструктуровані фотокаталізатори TiO₂/AgI були використані для випробування реєстрації кінетики фотокаталітичних реакцій у видимій області спектру світла. Фотокаталізатори TiO₂/AgI досліджувалися спільно з науковцями із кафедри хімії під керівництвом професора Миронюка Івана Федоровича. В роботі [171] детально описано кристалічну структуру, морфологію та синтез фотокаталізаторів. Діоксид титану, для отримання гетеронаноструктурованих фотокаталізаторів був синтезований золь-гель методом. Питома поверхня діоксиду титану становить 368 м²·г⁻¹, об'єм пор 0,28 см³·г⁻¹, а їх розмір 0,9-4,5 нм. Для заповнення мезопор TiO₂ суперйонною фазою α-AgI на поверхні TiO₂ з розчину AgNO₃ адсорбуються катіони Ag⁺, а після цього реагують з розчином KI. Як відомо, AgI ефективно поглинає видиму область світла [172], тому відсоток входження AgI в пори діоксиду титану суттєво впливає на активність наноструктурованих фотокаталізаторів. Відповідно наноструктурований композит TiO₂/AgI ефективно поглинає видиме світло під час фотокаталітичних реакцій [173]. Фотокаталітичну активність фотокаталізаторів AgI/TiO₂ оцінювали за їх здатністю руйнувати барвники Конго червоний (КЧ) та Метилоранж (МО). Отримані зразки фотокаталізаторів досліджувалися на довжинах хвилі електромагнітного випромінювання 365, 395 та 430 нм. Кінетику фотодеградації барвників реєстрували за допомогою люксметра.

5.6.1. Фотокаталітична деградація Конго червоного

Кінетика фотодеградації Конго червоного дослідними зразками TiO₂/AgI представлена на рис. 5.25. Отримані кінетичні криві описуються рівнянням першого порядку, оскільки функція ln(C/C₀) від часу реакції (t) демонструє лінійність з високими коефіцієнтами кореляції в діапазоні від 0,9016 до 0,9983

(Таблиця 5.11), де C_0 — початкова концентрація КЧ перед опроміненням, C — концентрація КЧ у момент реакції t , k — константа швидкості реакції. Константи швидкості фотодеградації Конго червоного представлені на рис. 5.26.

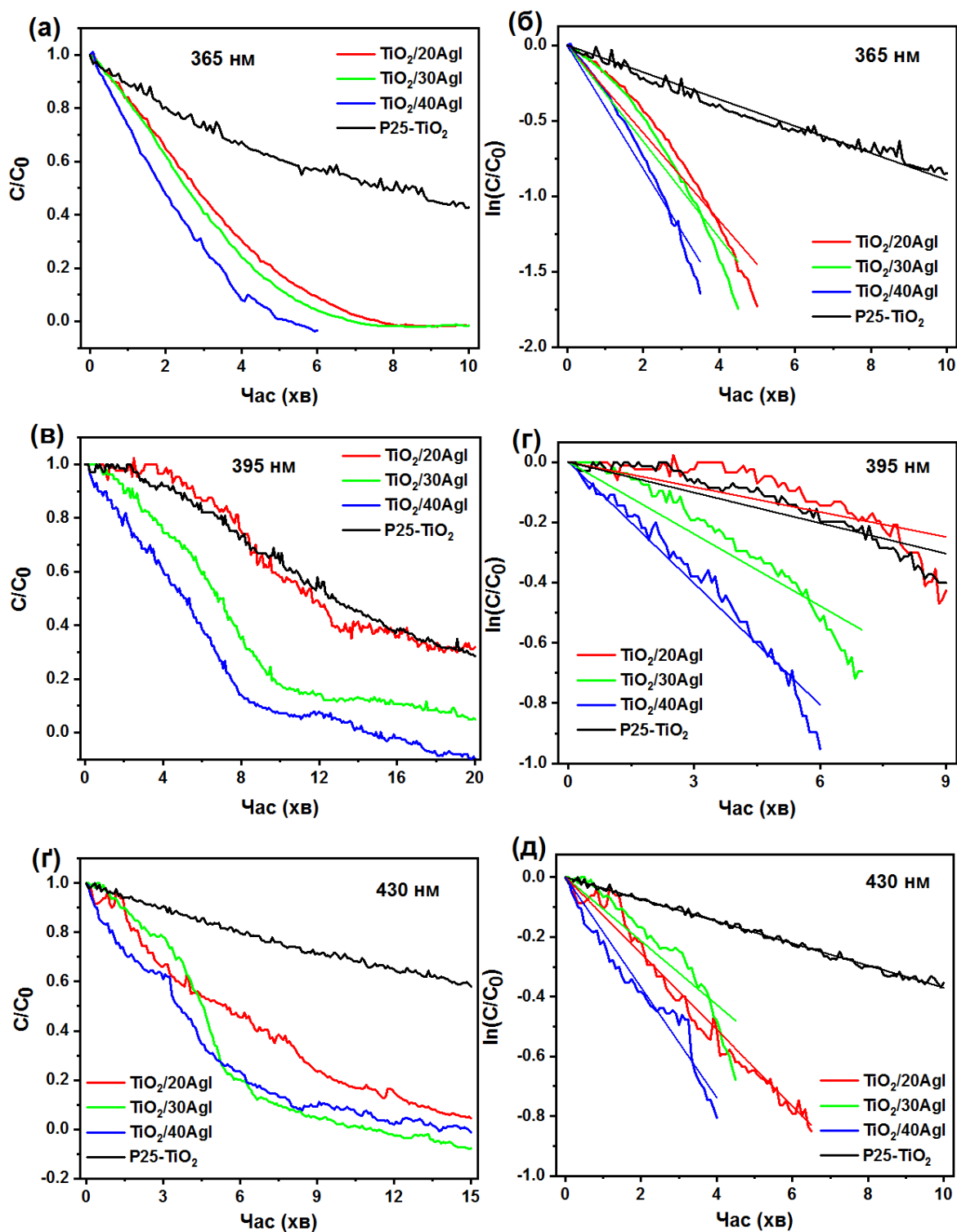


Рис. 5.25 – (а,в,г) Вплив концентрації AgI на деградацію барвника КЧ; (б,г,д) експериментальні криві, трансформовані відповідно до кінетики першого порядку.

Ефективність руйнування Конго червоного для всіх зразків зменшується зі збільшенням довжини хвилі опромінення від 365 до 430 нм. Для зразка $\text{TiO}_2/40\text{AgI}$ константи швидкості реакції становлять $0,4099 \text{ хв}^{-1}$ та $0,1844 \text{ хв}^{-1}$, відповідно. Входження AgI в мезопори TiO_2 сприяє підвищенню активності фотокаталізатора в видимому спектрі світла [173]. Зразок $\text{TiO}_2/40\text{AgI}$ під час опромінення з довжиною хвилі 430 нм показав практично в 5 разів вищу ефективність в порівнянні з P25-TiO_2 з константами швидкості реакції $0,1844 \text{ хв}^{-1}$ та $0,0369 \text{ хв}^{-1}$, відповідно. Досліджувані зразки демонструють підвищену фотокаталітичну активність під час опромінення видимим світлом (430 нм), протягом 15 хвилин. При фотодеградації барвника КЧ зразками $\text{TiO}_2/20\text{AgI}$, $\text{TiO}_2/30\text{AgI}$ та $\text{TiO}_2/40\text{AgI}$ під дією випромінювання з довжиною хвилі 365 та 430 нм, ефективність становить відповідно 96, 100 і 100%. Отримані наноструктуровані композити TiO_2/AgI проявили кращу ефективність і при опроміненні світлом 365 нм, в порівнянні з комерційним P25-TiO_2 . Наприклад, зразок $\text{TiO}_2/40\text{AgI}$ досягнув повного розкладу КЧ за 6 хвилин опромінення, тоді як P25-TiO_2 зруйнував барвник всього на 42%, за цей самий проміжок часу. За ефективністю фотодеградації КЧ досліджувані зразки можна розмістити в наступному порядку $\text{P25-TiO}_2 < \text{TiO}_2/20\text{AgI} < \text{TiO}_2/30\text{AgI} < \text{TiO}_2/40\text{AgI}$.

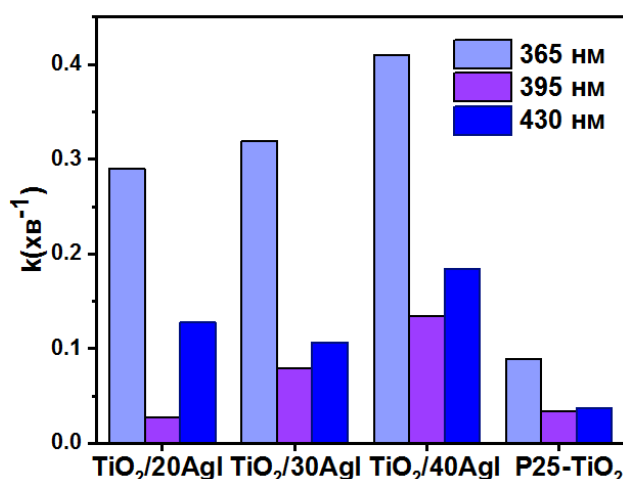


Рис. 5.26 – Константи швидкості кінетичної моделі першого порядку для фотодеградації барвника КЧ із зразком $\text{TiO}_2/20\text{AgI}$, $\text{TiO}_2/30\text{AgI}$, $\text{TiO}_2/40\text{AgI}$ та P25-TiO_2 .

Таким чином, при вмісті AgI 40% була виявлена найвища фотокаталітична активність. Подальше збільшення вмісту AgI в наноструктурованому композиті є не доцільним, оскільки воно спричиняє рекомбінацію електрон-діркових [174]. Подібний результат описаний в роботі [175], фотокаталізатор 0.2Ag@AgI/TiO₂ продемонстрував найвищу ефективність видалення Родаміну Б (91%) за 90 хв. При збільшенні вмісту AgI його активність зменшується.

Таблиця 5.11.

Константи швидкості кінетичної моделі першого порядку фотодеградації КЧ із зразками TiO₂/AgI та P25-TiO₂ (V = 20 мл, [КЧ] = 5 мг/л).

λ , нм	TiO ₂ /20AgI		TiO ₂ /30AgI		TiO ₂ /40AgI		P25-TiO ₂	
	k, хв ⁻¹	R ²	k, хв ⁻¹	R ²	k, хв ⁻¹	R ²	k, хв ⁻¹	R ²
365	0,2903	0,9794	0,3191	0,9753	0,4099	0,9885	0,0892	0,9933
395	0,0275	0,9016	0,0795	0,9631	0,1342	0,9901	0,0337	0,9362
430	0,1277	0,9881	0,1068	0,9462	0,1844	0,9843	0,0369	0,9983

5.6.2. Фотокаталітична деградація Метилоранжу

Наноструктуровані фотокаталізатори TiO₂/AgI можуть розкласти різні органічні токсиканти, для підтвердження цього фотокаталітичну активність вимірювали шляхом розкладу, ще одного барвника Метилоранжу. Зміну концентрації МО під час експериментів реєстрували за допомогою люксметру DT-1309. Забарвлення МО поступово зменшується, і колір розчину змінюється від оранжевого до безбарвного протягом 20 хвилин реакції, що свідчить про те, що хромофорні групи молекул МО руйнуються і відповідну зміну кольору було зафіксовано. Для порівняння, аналогічні експерименти фотодеградації МО проводили в присутності комерційного P25-TiO₂. Ефективність фотодеградації МО за 10 хв фотоокиснення на довжині хвилі 365 нм, досягає значень 95%, 100%, 100% та 59% для зразків TiO₂/20AgI, TiO₂/30AgI, TiO₂/40AgI та P25-TiO₂, відповідно. Ефективність деградації МО за 20 хв реакції опромінення на довжині

хвилі 395 нм становить 99%, 100%, 100% та 74% для зразків $\text{TiO}_2/20\text{AgI}$, $\text{TiO}_2/30\text{AgI}$, $\text{TiO}_2/40\text{AgI}$ та P25- TiO_2 , відповідно. Ефективність руйнування МО за 20 хв опромінення світлом з довжиною хвилі 430 нм становить 67%, 84%, 99% та 44% для зразків $\text{TiO}_2/20\text{AgI}$, $\text{TiO}_2/30\text{AgI}$, $\text{TiO}_2/40\text{AgI}$ та P25- TiO_2 , відповідно.

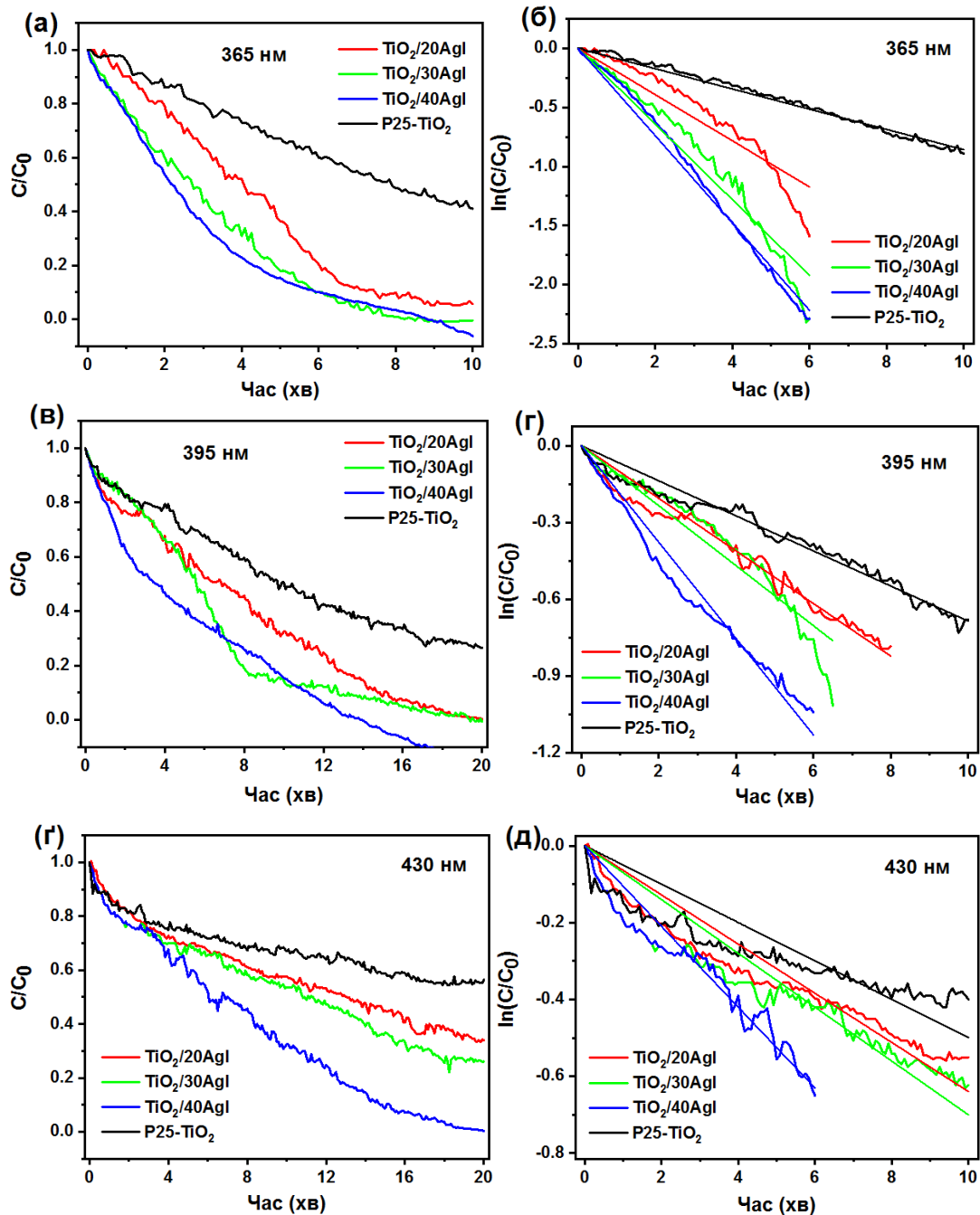


Рис. 5.27 – (а,в,г) Вплив концентрації AgI на деградацію МО барвника; (б,г,д) експериментальні криві, трансформовані відповідно до кінетики першого порядку.

Зразок $\text{TiO}_2/40\text{AgI}$ продемонстрував найвищу фотокаталітичну активність серед дослідних зразків. За ефективністю руйнування МО зразки можна розмістити в наступному порядку: $\text{P25-TiO}_2 < \text{TiO}_2/20\text{AgI} < \text{TiO}_2/30\text{AgI} < \text{TiO}_2/40\text{AgI}$. Фотокаталітична деградація МО описується рівнянням першого порядку (Рис. 5.27), як і фотодеградація більшості органічних речовин [167, 176, 177]. Лінійні перетворення кінетичних кривих представлено на рис. 5.27б,г,д, в координатах $\ln(C/C_0)$ від часу реакції t . Константи швидкості реакції фотодеградації МО для різних фотокаталізаторів $\text{TiO}_2/20\text{AgI}$, $\text{TiO}_2/30\text{AgI}$, $\text{TiO}_2/40\text{AgI}$ та P25-TiO_2 представлено на рис. 5.28. Значення k , для процесу фотодеградації МО фотокаталізатором $\text{TiO}_2/40\text{AgI}$ було найвищим, в порівнянні з іншими зразками. Константа швидкості реакції становила відповідно $0,3698 \text{ хв}^{-1}$, $0,1885 \text{ хв}^{-1}$ і $0,1051 \text{ хв}^{-1}$ для джерел світлової енергії з довжиною хвиль 365, 395 та 430 нм. Визначено, що фотокаталітична активність $\text{TiO}_2/40\text{AgI}$ значно перевищує активність P25-TiO_2 , особливо під час опромінення на довжині хвилі 430 нм, константа швидкості реакції перевищує вдвічі, що пояснюється присутністю наночастинок AgI в мезопорах TiO_2 .

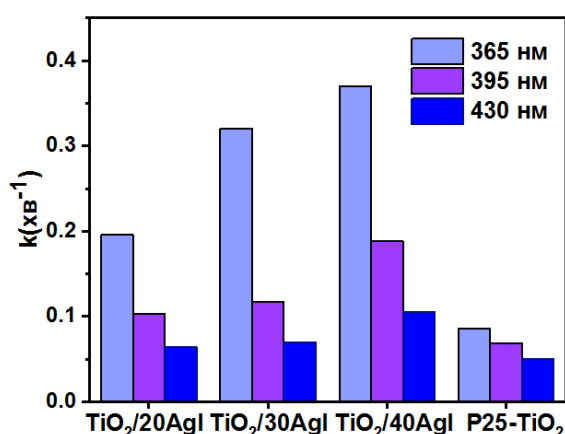


Рис. 5.28 – Константи швидкості фотодеградації барвника МО для зразків: $\text{TiO}_2/20\text{AgI}$, $\text{TiO}_2/30\text{AgI}$, $\text{TiO}_2/40\text{AgI}$ та P25-TiO_2 .

В таблиці 5.13 представлено результати ефективності аналогічних фотокаталізаторів на основі TiO_2 та AgI , під час фотодеградації різних органічних барвників. За оптимізованих експериментальних умов активність

отриманих наноструктур TiO_2/AgI значно перевищувала ефективність нанокompatитів представлених в таблиці 5.13.

Таблиця 5.12.

Константи швидкості кінетичної моделі першого порядку фотодеградації МО зразком TiO_2 ($V = 20$ мл, $[\text{MO}] = 5$ мг/л).

λ , нм	$\text{TiO}_2/20\text{AgI}$		$\text{TiO}_2/30\text{AgI}$		$\text{TiO}_2/40\text{AgI}$		P25-TiO_2	
	k, хв ⁻¹	R ²	k, хв ⁻¹	R ²	k, хв ⁻¹	R ²	k, хв ⁻¹	R ²
365	0,1956	0,9578	0,3204	0,9826	0,3698	0,9963	0,0857	0,9965
395	0,1028	0,9917	0,1173	0,9757	0,1885	0,9931	0,0685	0,9928
430	0,0640	0,9786	0,0700	0,9687	0,1051	0,9838	0,0499	0,9457

Таблиця 5.13.

Порівняння фотоактивності нанокompatитів на основі TiO_2 та AgI .

Фотокаталізатор	Джерело опромінення	Експериментальні параметри	Ефективність фотодеградації	Літ.
$0,2\text{Ag}@\text{AgI}/\text{TiO}_2$	Хе (1000 W)	[Каталізатор] = 50 мг, [РБ] = 10 мг/л	91% (90 хв)	[175]
$0,2\text{-AgI-TiO}_2$	Хе ($\lambda > 420$ нм)	[Каталізатор] = 10 мг, [BDE209] = $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль·л ⁻¹	70% (180 хв)	[176]
TiO_2 QDs/CDs/Ag	50W LED	[Каталізатор] = 100 мг, [РБ] = $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль·л ⁻¹	97% (20 хв)	[173]
$30\text{AgI}@\text{TiO}_2/\text{U6N}$	Hg лампа (500W, $\lambda > 400$ нм)	[Каталізатор] = 20 мг, [РБ] = 20 мг/л	100% (30 хв)	[178]
Ag-AgI(4%)- TiO_2/CNFs	Хе (300 W)	[Каталізатор] = 100 мг, [МО] = 10 мг/л	97% (180 хв)	[179]
AgI-TiO_2	Хе (1000 W)	[МО] = 5 мг/л	56% (120 хв)	[180]

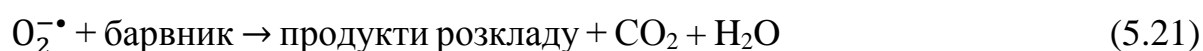
	($\lambda > 400$ нм)			
AgI-TiO ₂ /PAN	Xe (300 W)	[Каталізатор] = 200 мг, [МО] = 50 мг/л	87,8% (270 хв)	[181]
TiO ₂ /40AgI	10 W LED ($\lambda = 430$ нм)	[Каталізатор] = 30 мг, [КЧ] = 5 мг/л	100% (15 хв)	[171]
TiO ₂ /40AgI	10 W LED ($\lambda = 430$ нм)	[Каталізатор] = 30 мг, [МО] = 5 мг/л	100% (20 хв)	[171]

Таким чином, наноструктуровані фотокаталізатори TiO₂/AgI, можуть використовуватись для знешкодження органічних поллютантів у водному середовищі [171]. Ефективне розділення електронно-діркових пар у наноструктурованому композиті TiO₂/AgI підвищує його фотокаталітичну активність у реакціях фотодеградації барвників КЧ та МО під дією УФ- та видимого випромінювання.

5.6.3. Механізм фотокаталітичного руйнування барвників за допомогою нанокompозитів TiO₂/AgI

Відповідно до літературних даних за допомогою рівнянь (5.15-5.22) описано можливий механізм реакції фотодеградації барвників за допомогою нанокompозитів TiO₂/AgI. При освітленні УФ- та видимим світлом наночастинки AgI переходять в збуджений стан, і можуть виробляти фотогенеровані електрони (e⁻) і дірки (h⁺), рівняння 5.15. Утворені фотогенеровані e⁻ переміщуються в зону провідності TiO₂ [182]. Утворені межі розділу між наночастинками AgI та TiO₂ в отриманому композиті забезпечують додаткову силу для перенесення електронів/дірок до поверхонь фотокаталізаторів. Фотогенеровані електрони на поверхні нанокompозиту реагують з адсорбованим киснем з утворенням активних радикалів O₂^{-•}. Супероксидний радикал (O₂^{-•}), здатний ефективно руйнувати токсичні органічні барвники до утворення CO₂ і H₂O [183]. Тим часом, фотогенеровані дірки (h⁺), що залишилися у валентній зоні AgI, призводять до

окиснення іонів Γ^- до атомів Γ^0 [184]. Утворені атоми Γ^0 можуть ефективно окиснювати органічні барвники і знову відновлюватись до іонів Γ^- [185].



Ефективне розділення електронно-діркових пар у наноструктурованому композиті TiO_2/AgI сприяє підвищеній фотокаталітичній активності щодо фотодеградації барвників КЧ та МО під дією УФ- та видимого опромінення. Згідно з перевагами, описаними вище, очікується, що нанокompозити TiO_2/AgI сприятимуть їх практичному застосуванню під час очищення навколишнього середовища від органічних токсикантів.

5.7. Фотокаталітичні властивості TiO_2 , одержаного термолітичним розкладом аквакомплексу $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+} \cdot 3\text{Cl}^-$

Рутильний фотокаталізатор досліджувався спільно з науковцями із кафедри хімії під керівництвом професора Миронюка Івана Федоровича. В роботі [177] детально описано кристалічну структуру, морфологію та синтез фотокаталізатора шляхом термолітичного розкладу титанового аквакомплексу $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+} \cdot 3\text{Cl}^-$. В результаті синтезу утворюється рутильний TiO_2 з стержневидною формою частинок (довжина 30-80 нм і діаметр 8-20 нм, об'єднаних в квітковидні асоціати). Питома поверхня квітковидних асоціатів становить $62 \text{ м}^2 \cdot \Gamma^{-1}$.

5.7.1. Кінетичні закономірності розкладу барвника Конго червоного під впливом гідроген пероксиду

Ефективність рутильного фотокаталізатора TiO_2 оцінювали при УФ-опроміненні. В роботі досліджено вплив незалежних параметрів на ефективність фотодеградації КЧ: концентрації фотокаталізатора та H_2O_2 (Таблиця 5.14). Перед початком УФ-опромінення проводили процес адсорбції-десорбції протягом 20 хв для всіх експериментів. Виявлено, що видалення КЧ адсорбцією в темряві є незначним ($\leq 2\%$) у порівнянні з фотодеградацією КЧ у присутності УФ-опромінення та TiO_2 . На рис. 5.29-а показано вплив наважки фотокаталізатора TiO_2 в діапазоні 0,5 – 1,5 г/л на деградацію КЧ (5 мг/л). На рис. 5.29 яскраво видно, що ефективність фотодеградації КЧ зростає зі збільшенням наважки фотокаталізатора проте, подальше збільшення до 1,5 г/л, призводить до блокування проникнення УФ-випромінювання в об'єм реакційної суміші і ефективність деградації КЧ, зменшується. Крім того, зниження швидкості деградації КЧ, при більш високому завантаженні каталізатора є наслідком дезактивації активованих молекул шляхом зіткнення з молекулами основного стану.

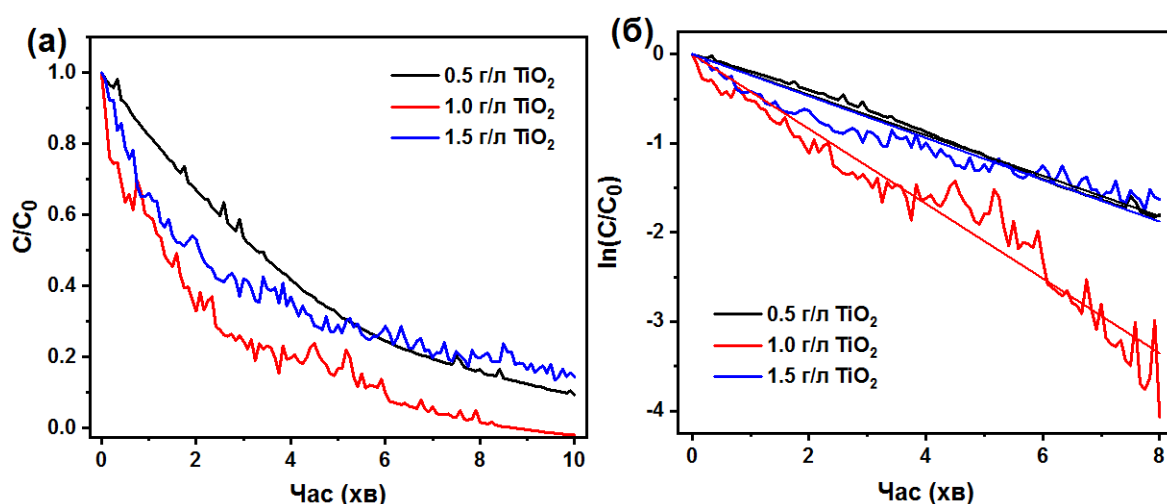


Рис. 5.29. (а) Моніторинг фотокаталітичної деградації КЧ в режимі реального часу з використанням 0,5 г/л, 1,0 г/л та 1,5 г/л TiO_2 ; (б) кінетичні криві, перетворені відповідно до кінетичної моделі першого порядку

В роботі [186] також повідомлялося про надлишкову агломерацію та седиментацію частинок TiO_2 при високій концентрації фотокаталізатора. Рутильний зразок TiO_2 важко видалити із середовища, оскільки він добре диспергований у водному розчині. Це є перевагою, оскільки дозволяє провести повторне використання того самого порошку, що залишився після першого циклу фотодеградації. Ефективність рутильного TiO_2 і P25- TiO_2 порівнювали в ідентичних експериментальних умовах рис. 5.30. Виявлено, що зразок P25- TiO_2 адсорбує молекули КЧ, що призводить до зниження швидкості деградації.

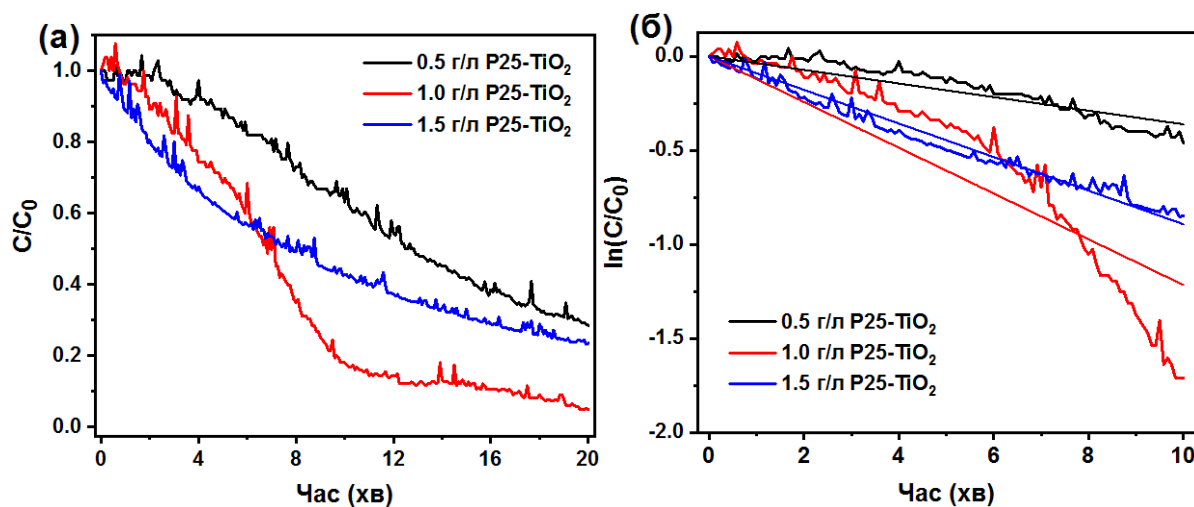


Рис. 5.30 – (а) Моніторинг фотокаталітичної деградації КЧ з використанням 0,5 г/л, 1,0 г/л та 1,5 г/л P25- TiO_2 ; (б) кінетичні криві, перетворені відповідно до кінетичної моделі першого порядку.

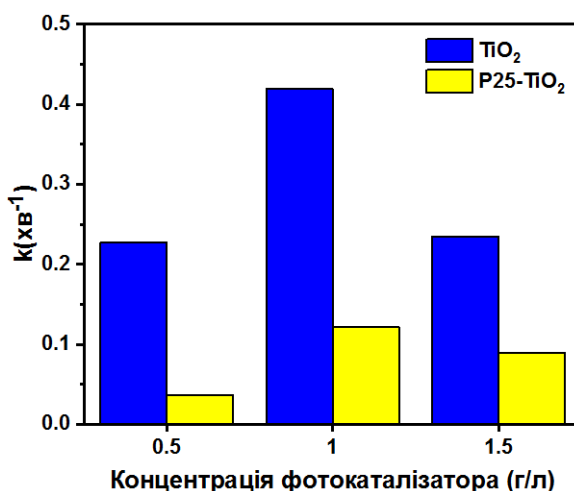
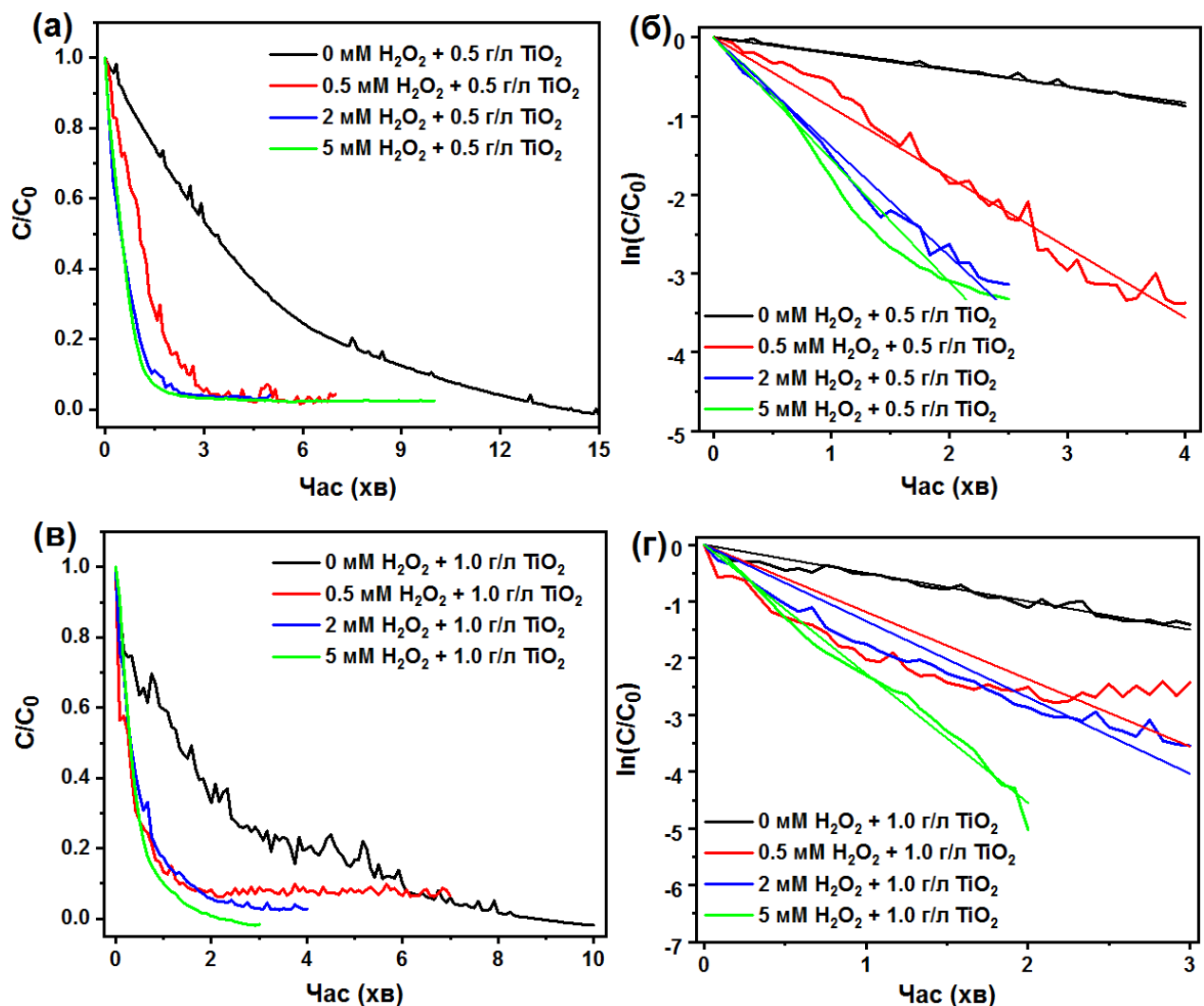


Рис. 5.31 – Порівняння ефективності зразків TiO_2 та P25- TiO_2 під час фотодеградації КЧ.

Вплив концентрації H_2O_2 на активність рутильного фотокаталізатора під час деградації КЧ досліджували в діапазоні від 0 до 5 мМ, результати показано на рис. 5.32 (а, в, г). Виявлено, що ефективність деградації КЧ зростає із збільшенням концентрації H_2O_2 , що пов'язано з утворенням великої кількості гідроксильних радикалів під дією TiO_2 та УФ-випромінювання. Для концентрації 0,5 г/л TiO_2 спостерігається зростання константи швидкості реакції від 0,2070 хв^{-1} до 1,5544 хв^{-1} зі збільшенням концентрації H_2O_2 від 0 до 5 мМ. Для концентрації фотокаталізатора 1,0 г/л TiO_2 спостерігається зростання константи швидкості реакції від 0,4987 хв^{-1} до 1,8414 хв^{-1} зі збільшенням концентрації H_2O_2 від 0 до 5 мМ. Для концентрації 1,5 г/л TiO_2 спостерігається стрімке зростання константи швидкості реакції від 0,3023 хв^{-1} до 2,1959 хв^{-1} зі збільшенням концентрації H_2O_2 від 0 до 5 мМ. Отримані логарифмічні криві рис. 5.32 (б, г, д) характеризуються високими коефіцієнтами кореляції (R^2) від 0,9247 до 0,9973 (Таблиця 5.14).



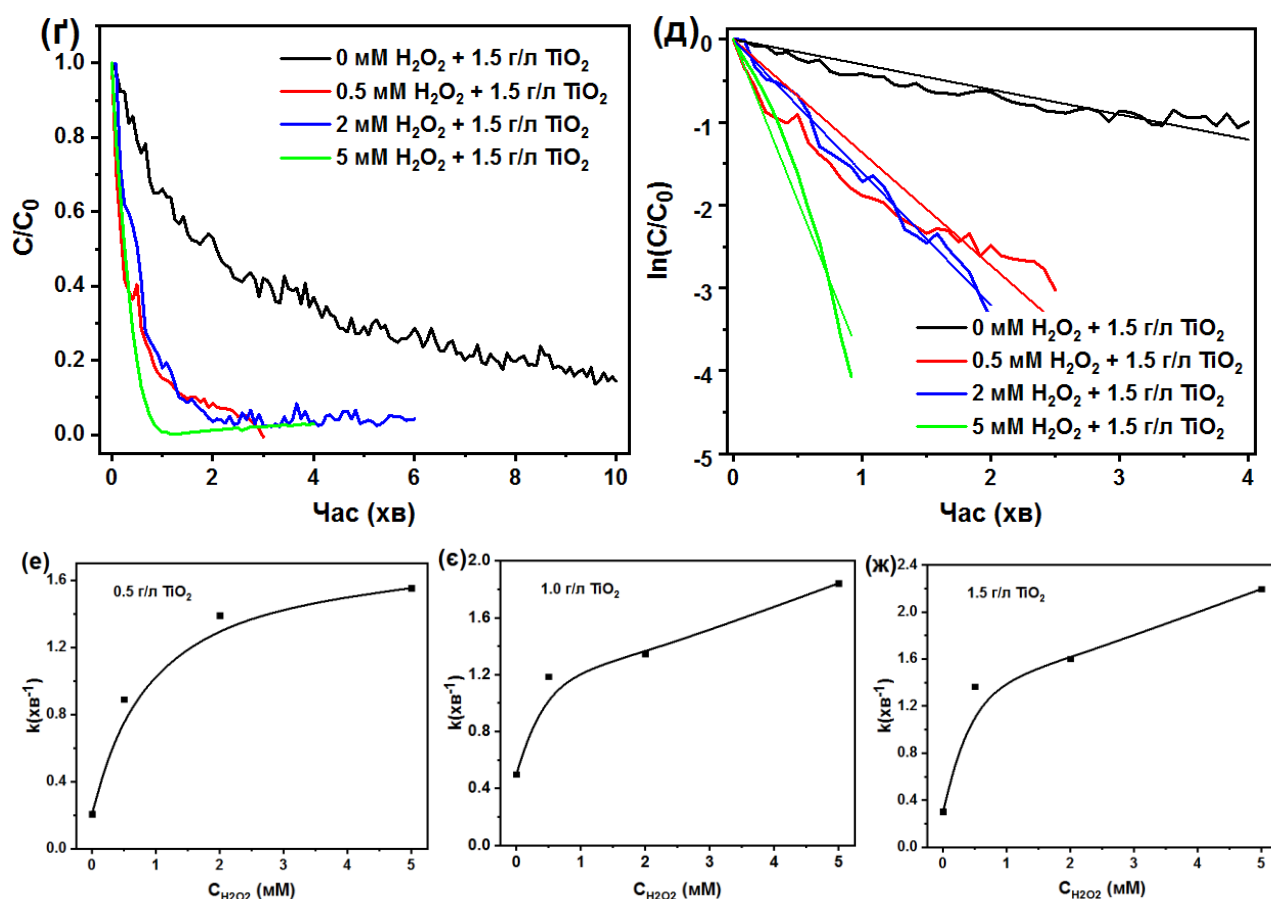


Рис. 5.32 – Моніторинг фотокаталітичного розкладу КЧ у режимі реального часу з використанням (а) 0,5 г/л, (в) 1,0 г/л, (г) 1,5 г/л TiO_2 ; (б, г, д) – кінетичні лінії, перетворені за кінетичною моделлю першого порядку; (е, є, ж) константи швидкості реакції в залежності від концентрації H_2O_2 .

Таблиця 5.14.

Константи швидкості кінетичної моделі першого порядку фотодеградації КЧ зразком TiO_2 ($V = 25$ мл, $[\text{КЧ}] = 5$ мг/л).

[фотокаталізатор], (г/л)	[H_2O_2], (мМ)							
	0		0,5		2,0		5,0	
	к, хв ⁻¹	R ²	к, хв ⁻¹	R ²	к, хв ⁻¹	R ²	к, хв ⁻¹	R ²
0,5	0,2070	0,997	0,8902	0,992	1,3895	0,994	1,5544	0,988
1,0	0,4987	0,989	1,1855	0,924	1,3458	0,983	1,8414	0,996
1,5	0,3023	0,973	1,3651	0,965	1,6036	0,996	2,1959	0,983

Циклічні експерименти фотодеградації КЧ проводили для підтвердження стабільності отриманого рутильного TiO_2 (Рис. 5.33-а). Тривалість повторних експериментів фотодеградації становила 10 хв. Отримані результати показують, що зразок TiO_2 зберігає фотокаталітичну активність протягом семи послідовних циклів використання. Проте константа швидкості реакції дещо зменшується (Рис. 5.33-б). Під час фотодеградації Конго червоного значення k зменшуються від $1,8414 \text{ хв}^{-1}$ до $1,1330 \text{ хв}^{-1}$ (Рис. 5.33-б). Виявлено, що синтезований зразок демонструє вищу фотокаталітичну активність і значну стабільність, ніж P25-TiO_2 , навіть після сьомого циклу фотодеградації КЧ.

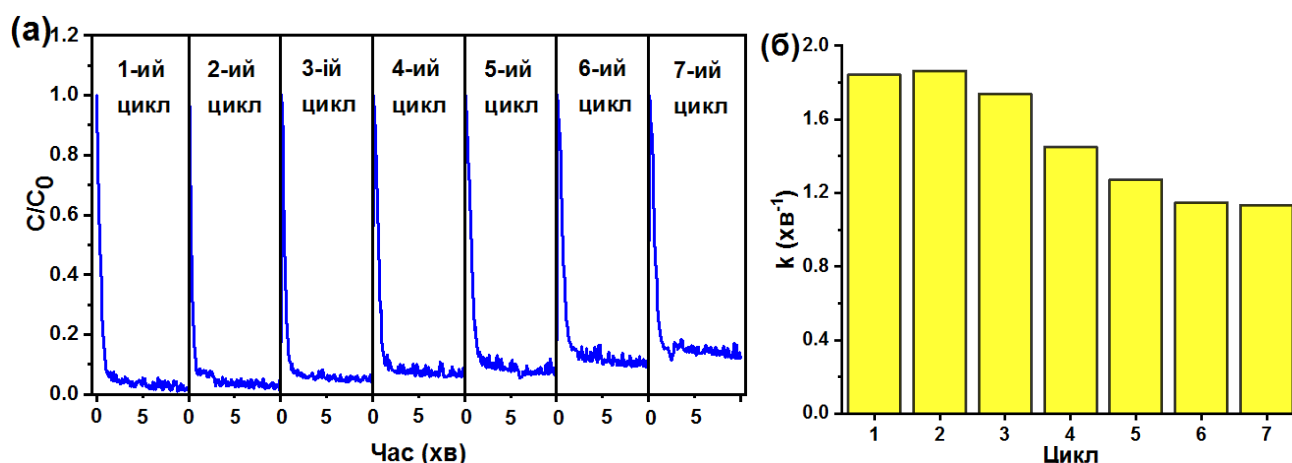


Рис. 5.33 – (а) Циклічні випробування активності синтезованого фотокаталізатора TiO_2 з використанням КЧ; (б) константи швидкості повторюваних реакцій деградації барвника КЧ (5 мг/л). Умови експерименту:
 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \text{ мМ}$; $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ г/л}$.

Для порівняння проводили циклічні експерименти деградації КЧ за допомогою комерційного фотокаталізатора P25-TiO_2 (Рис. 5.34-а). Тривалість повторних експериментів фотодеградації КЧ становила 10 хв. Отримані результати показують, що активність зразка P25-TiO_2 , стрімко зменшується в результаті семи послідовних циклів використання. Константа швидкості реакції помітно зменшується від $1,0722 \text{ хв}^{-1}$ до $0,5533 \text{ хв}^{-1}$ (Рис. 5.34-б).

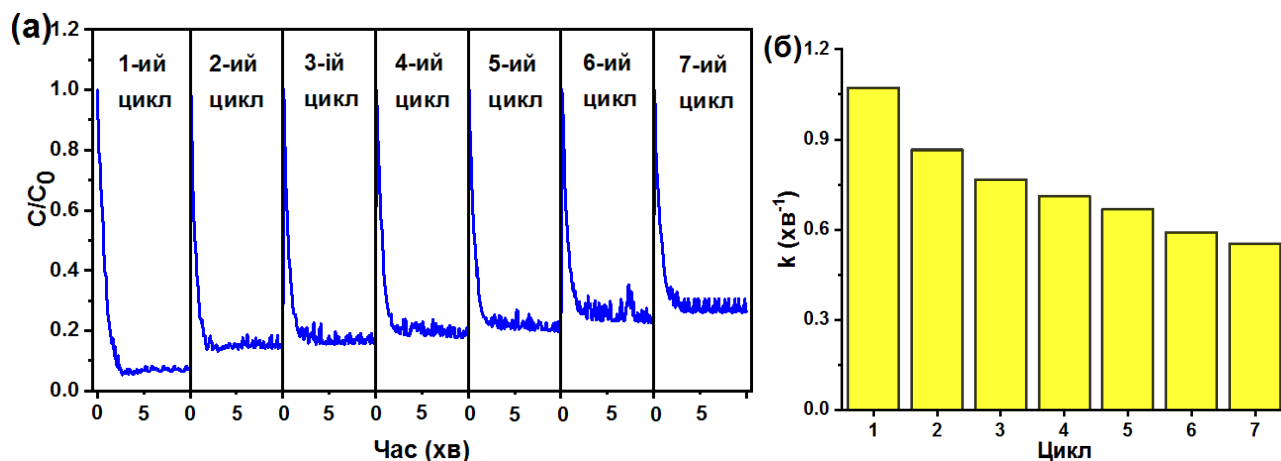


Рис. 5.34 – (а) Циклічні випробування активності комерційного фотокаталізатора P25-TiO₂ з використанням КЧ; (б) константи швидкості повторюваних реакцій деградації барвника КЧ (5 мг/л). Умови експерименту: [H₂O₂] = 5 мМ; [P25-TiO₂] = 1 г/л.

5.7.2. Математичне моделювання (оптимізація) експерименту

Для аналізу впливу двох незалежних змінних на ефективність фотодеградації Конго червоного, використано два параметри: концентрація фотокаталізатора (А) та концентрація H₂O₂ (В). У таблиці 5.15 наведено перелік проведених експериментів та отримані експериментальні та прогнозовані значення фотодеградації КЧ при УФ-опроміненні в фотореакторі періодичної дії. Результати експериментів добре описуються квадратичною моделлю (Рівняння (5.23)).

Експериментальні дані були оброблені чотирма різними моделями: лінійною, двофакторною взаємодією (2FI), квадратичною та кубічною моделлю для отримання рівнянь регресії. Для визначення достовірності моделей були проведені різні випробування, результати представлені в таблицях 5.16-5.17. Отримані результати використовуються для вибору найкращої моделі опису експериментальних даних (Таблиця 5.16). Для порівняння моделей та підтвердження точності вибраної моделі розраховуються статистичні дані за допомогою програмного забезпечення Design Expert V8.0.6.

Таблиця 5.15.

Експериментальні та прогнозовані значення константи швидкості деградації КЧ за допомогою рівняння (5.23).

№ п/п	Незалежні змінні		Константа швидкості реакції, хв ⁻¹	
	[TiO ₂], (г/л)	[H ₂ O ₂] ₀ , (мМ)	Експериментальні значення	Прогнозовані значення
1	0,5	0	0,2070	0,421
2	0,5	0,5	0,8902	0,719
3	0,5	2	1,3895	1,364
4	0,5	5	1,5544	1,538
5	1,0	0	0,4987	0,554
6	1,0	0,5	1,1855	0,872
7	1,0	2	1,3458	1,576
8	1,0	5	1,8414	1,869
9	1,5	0	0,3023	0,629
10	1,5	0,5	1,3651	0,966
11	1,5	2	1,6036	1,730
12	1,5	5	2,1959	2,141

Таблиця 5.16.

Достовірність опису експериментальних даних різними математичними моделями.

Модель	Сума квадратів (SS)	Середній квадрат (MS)	F-значення	P-значення
Лінійна	3,10	1,55	13,28	0,0021
2FI	0,047	0,047	0,38	0,5561
Квадратична	0,49	0,24	2,84	0,1357
Кубічна	0,44	0,15	5,67	0,0940

В статистичні дані входять наступні критерії: скоригований R^2_{adj} , прогнозований R^2_{pred} та PRESS (Prediction Error Sum of Squares). Хороша модель повинна мати високе значення R^2 і найменше значення PRESS. Відповідно до вищезазначених критеріїв, квадратична модель, яка має досить високі значення R^2_{adj} (0,7723), R^2 (0,8758) та характеризується найменшим значенням PRESS (1,67). Таким чином, для побудови поверхні та проведення розрахунків остаточно була обрана квадратична модель.

Таблиця 5.17.

Достовірність перевіреної моделі: статистичні дані моделей.

Модель	Стандартне відхилення (S)	R^2	Скоригований R^2 (R^2_{adj})	Прогнозований R^2 (R^2_{pred})	PRESS
Лінійна	0,34	0,7469	0,6907	0,5350	1,93
2FI	0,35	0,7583	0,6677	0,3958	2,51
Квадратична	0,29	0,8758	0,7723	0,5970	1,67
Кубічна	0,16	0,9814	0,9317	-0,2039	5,00

Квадратична модель, отримана для опису фотокаталітичного видалення КЧ з водного розчину за допомогою рутильного TiO_2 , виглядає наступним чином:

$$k(\text{хв}^{-1}) = 1,73 + 0,20 * C(TiO_2) + 0,66 * C(H_2O_2) + 0,099 * C(TiO_2) * C(H_2O_2) - 0,029 * C(TiO_2)^2 - 0,52 * C(H_2O_2)^2 \quad (5.23)$$

Результати аналізу ANOVA квадратичної моделі (Рівняння (5.23)) для деградації КЧ наведені в таблиці 5.19. У представленій статистиці достовірність моделі була підтверджена високим F-значенням (8,46) та невеликим р-значенням (< 0,0109). Точність моделі також підтверджується низьким коефіцієнтом варіації (C.V.) 4,48 %. Коефіцієнт кореляції R^2 підтвердив достовірність моделі,

значення скоригованого $R^2 = 0,7723$, практично узгоджується $R^2 = 0,8758$, що вказує на те, що обрана модель опису результатів вимірювань є достовірною. На рис. 5.35 показано співвідношення експериментальних значень константи швидкості фотодеградації КЧ порівняно із прогнозованими значеннями, отриманими з даних дисперсійного аналізу.

Таблиця 5.18.

Коефіцієнти квадратичної моделі.

Фактор	Оцінка коефіцієнта (SE)	Стандартна помилка (SE_{β})	95% Нижній довірчий інтервал (95% CI Low)	95% Верхній довірчий інтервал (95% CI High)
Перетин (β_0)	1,73	0,21	1,21	2,24
A	0,20	0,11	-0,064	0,47
B	0,66	0,11	0,39	0,93
AB	0,099	0,13	-0,23	0,42
A ²	-0,029	0,18	-0,47	0,41
B ²	-0,52	0,22	-1,05	0,015

Таблиця 5.19.

Аналіз дисперсії ANOVA квадратичної моделі (Рівняння 5.23).

Джерело	Сума квадратів (SS)	Середня площа (MS)	F -значення	P-значення
Модель	3,64	0,73	8,46	0,0109
A	0,30	0,30	3,47	0,1117
B	3,10	3,10	36,04	0,0010
AB	0,047	0,047	0,55	0,4860
A ²	$2,297 \cdot 10^{-3}$	$2,297 \cdot 10^{-3}$	0,027	0,8760
B ²	0,49	0,49	5,65	0,0550
$R^2 = 0,8758$		$R^2_{adj} = 0,7723$	Точність моделі (Precision) = 8,293	
Стандартне відхилення (S) = 0,29			Коефіцієнт варіації C.V. = 4,48 %	

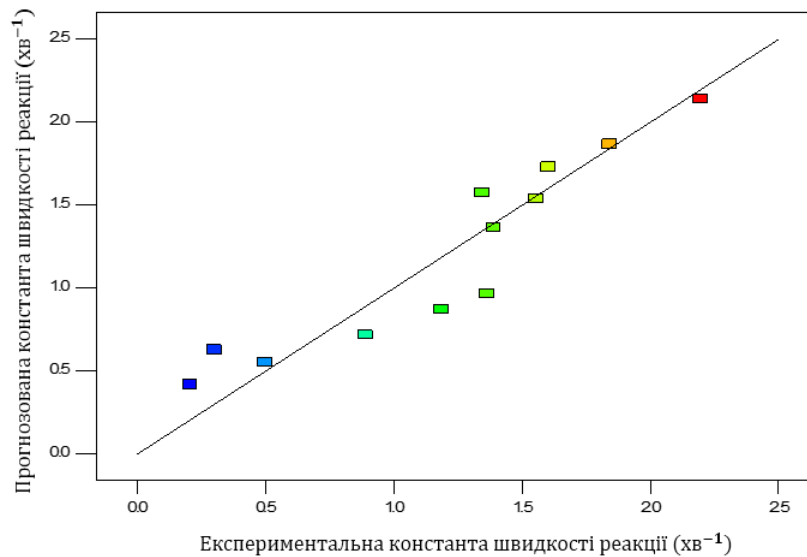


Рис. 5.35 – Порівняння прогнозованих значень константи швидкості деградації з експериментальними значеннями.

За допомогою описаної квадратичної моделі (Рівняння (5.23)) була створена тривимірна (3D) модель та контурний графік для представлення впливу незалежних параметрів на ефективність фотодеградації КЧ під дією рутильного TiO_2 та УФ-опромінення. На 3D- і контурній діаграмах один показник визначається в залежності від зміни двох незалежних параметрів у досліджуваному діапазоні, наведеному в таблиці 5.15. На рис. 5.36 показано вплив концентрації фотокаталізатора та концентрації H_2O_2 на ефективність фотодеградації КЧ (5 мг/л) під дією УФ-опромінення. Контурні лінії вказують на збільшення ефективності деградації КЧ зі збільшенням концентрації рутильного фотокаталізатора та концентрації H_2O_2 .

Отримані результати демонструють, що концентрації фотокаталізатора та концентрація H_2O_2 має значний вплив на деградацію КЧ. Під час додавання H_2O_2 , спостерігається покращення активності фотокаталізатора на початку фотоокиснення, що пов'язано з утворенням великої кількості гідроксильних радикалів під дією УФ-випромінювання. При відсутності гідроген пероксиду та низькій концентрації фотокаталізатора 100%-вого розкладу барвника не досягається за час реакції 10 хв. Максимальна ефективність деградації КЧ була

досягнута при концентрації КЧ (5 мг/л), за 10 хв часу УФ-опромінення, концентрації H_2O_2 (5 мМ) і концентрації фотокаталізатора (1,5 г/л) (Рис. 5.36).

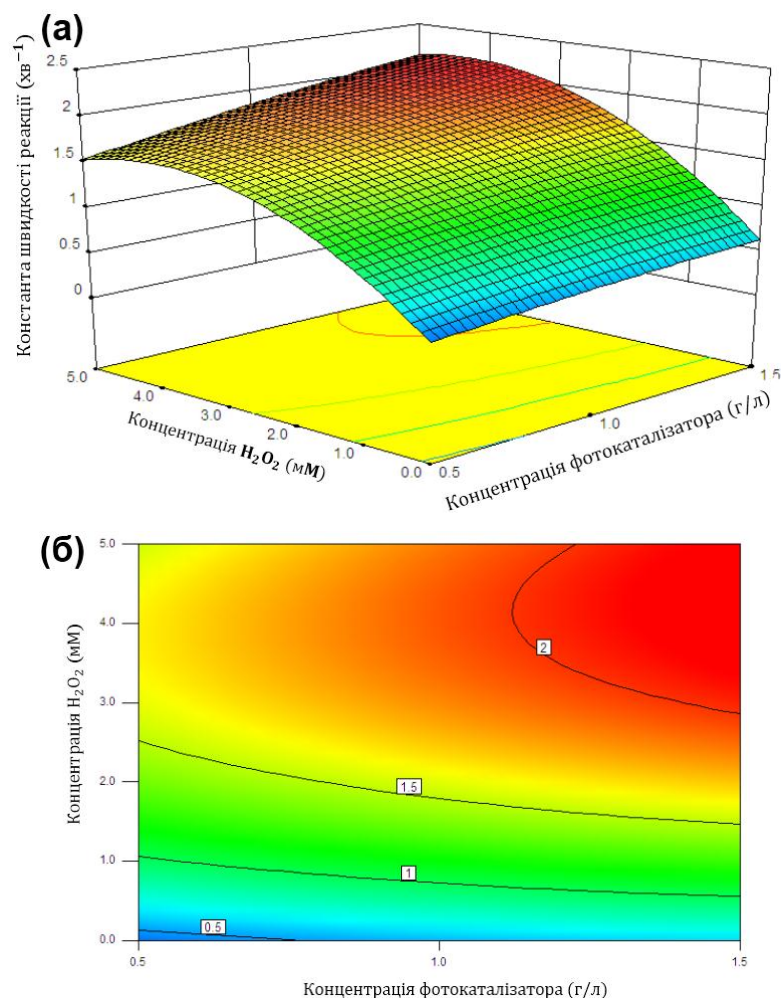


Рис. 5.36 – Вплив концентрації фотокаталізатора та концентрації H_2O_2 на константу швидкості фотодеградації КЧ (5 мг/л).

Однак, подальше збільшення концентрації H_2O_2 призводить до рекомбінації утворених $\cdot\text{OH}$ радикалів надлишковими молекулами H_2O_2 і ефективність розкладу КЧ зменшується. На поверхні фотокаталізатора існує позитивний заряд, який притягує іони OH^- , що утворюються в розчині внаслідок дисоціації H_2O_2 , що значно збільшує швидкість процесу фотодеградації КЧ. Відомо, що пара електрон-дірка, що утворюється на поверхні каталізатора, покращує швидкість фотодеградації барвників [170]. Збільшення наважки фотокаталізатора від 0,5 г/л до 1,5 г/л призводить до блокування проникнення

УФ-випромінювання в об'єм реакційної суміші і ефективність деградації КЧ, спочатку зростає, а потім зменшується.

Таблиця 5.20.

Порівняння ступеня фотодеградації Конго червоного у присутності різних титаноксидних фотокаталізаторів.

Фотокаталізатор	Умови експерименту	Ефективність деградації, %	Літ.
Нано-TiO ₂	[КЧ] = 20 мг/л, УФ-опромінення (20 хв)	94	[186]
TiO ₂	[КЧ] = 10 мг/л, УФ-опромінення (180 хв)	97,3	[187]
RM-TiO ₂	[КЧ] = 5 мг/л, [H ₂ O ₂] = 15 мМ, УФ-опромінення (50 хв)	92,7	[167]
LT-TiO ₂	[КЧ] = 5 мг/л, [H ₂ O ₂] = 10 мМ, УФ-опромінення (30 хв)	99,9	[167]
TiO ₂ /SA	[КЧ] = 40 мг/л, [H ₂ O ₂] = 20 мМ, видиме опромінення (120 хв)	100	[188]
Ni-TiO ₂	[КЧ] = 10 мг/л, УФ-опромінення (180 хв)	92,31	[189]
2% Fe ³⁺ -TiO ₂	[КЧ] = 5 мг/л, [H ₂ O ₂] = 20 мМ, УФ-опромінення (30 хв)	99,4	[190]
Mg-TiO ₂ -P25/PMS	[КЧ] = 2,5·10 ⁻⁵ моль/л, видиме опромінення (120 хв)	95	[191]
TiO ₂ доповані CoFe ₂ O ₄	[КЧ] = 10 мг/л, видиме опромінення (120 хв)	97	[192]
TiO ₂	[КЧ] = 5 мг/л, [H ₂ O ₂] = 5 мМ, УФ-опромінення (10 хв)	100	[177]

Основним завданням цього підрозділу було знайти оптимальні параметри процесу фотодеградації КЧ у водному розчині. Представлена модель, дозволила передбачити максимальну активність фотокаталізатора, і показала, що оптимальні значення змінних процесу - це концентрація H_2O_2 5 мМ та концентрація TiO_2 1,5 г/л. За цих умов прогнозована константа швидкості реакції КЧ при УФ-опроміненні складає $2,1959 \text{ хв}^{-1}$, що добре узгоджується з експериментальним значенням $2,1410 \text{ хв}^{-1}$. Порівняння фотокаталітичної активності різних матеріалів на основі TiO_2 , щодо фотодеградації Конго червоного представлено в таблиці 5.20.

5.8. Фотокаталітичні властивості Fe-допованого TiO_2

Серію Fe^{3+} -допованих TiO_2 досліджували спільно з науковцями із кафедри хімії під керівництвом професора Миронюка Івана Федоровича. В роботі [190] детально описано кристалічну структуру, морфологію та синтез фотокаталізаторів модифікованим золь-гель методом. Розміри кристалітів для серії Fe^{3+} -допованих TiO_2 становили близько 3 нм. Отримані зразки, мають мезопористу структуру та високу питому площу поверхні (від $274 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ до $416,4 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). Оцінку фотокаталітичної активності Fe^{3+} -допованих TiO_2 досліджували за допомогою деградації модельного барвника КЧ. Виміри кінетичних кривих проводили за допомогою смартфона. В результаті експериментів досліджено наступні фактори впливу на фотодеградацію КЧ: а) вплив доповання Fe^{3+} ; б) вплив додавання гідроген пероксиду та вплив часу опромінення. Концентрація КЧ не змінювалася під впливом зразків фотокаталізатора у період відсутності опромінення. Опромінення реакційної суміші за відсутності зразків каталізатора не призводило до руйнування барвника. Таким чином, наявність, як фотокаталізатора, так і УФ-опромінення стали необхідними умовами для ефективної деградації барвника Конго червоного.

5.8.1. Вплив концентрації іонів феруму(III) на ефективність деградації Конго червоного

Fe³⁺-доповані каталізатори TiO₂ із вмістом заліза від 2 до 20 мас.% були синтезовані із застосуванням модифікованого золь-гель методу [190]. Масові частки іонів Fe³⁺ були наступними: 0%; 2%; 5%; 10%; 15% і 20% (скорочено TiO₂, 2Fe-TiO₂, 5Fe-TiO₂, 10Fe-TiO₂, 15Fe-TiO₂ і 20Fe-TiO₂). Вплив концентрації домішки Fe³⁺ на деградацію КЧ проілюстровано на рис. 5.37-а, б. Яскраво видно, що процеси деградації КЧ добре узгоджуються з кінетикою першого порядку. Отримані значення константи швидкості реакції (k) (Таблиця 5.21) та рис. 5.38-б, демонструють залежність фотокаталітичної деградації КЧ від концентрації іонів Fe³⁺. Фотокаталітична активність допованого TiO₂ посилюється із концентрацією домішки Fe³⁺ до 2 мас.%. Позитивний ефект Fe³⁺ можна описати, ефективним розділенням фотогенерованих електронів і дірок. Іони Fe³⁺ можуть виступати в якості пастки для фотогенерованих носіїв заряду [193]:



Проте, із подальшим збільшенням концентрації домішки Fe³⁺ (5 мас.%) фотокаталітична ефективність знижується. Оскільки надлишкова кількість іонів Fe³⁺ може ставати центрами рекомбінації для електронів і дірок [194]:



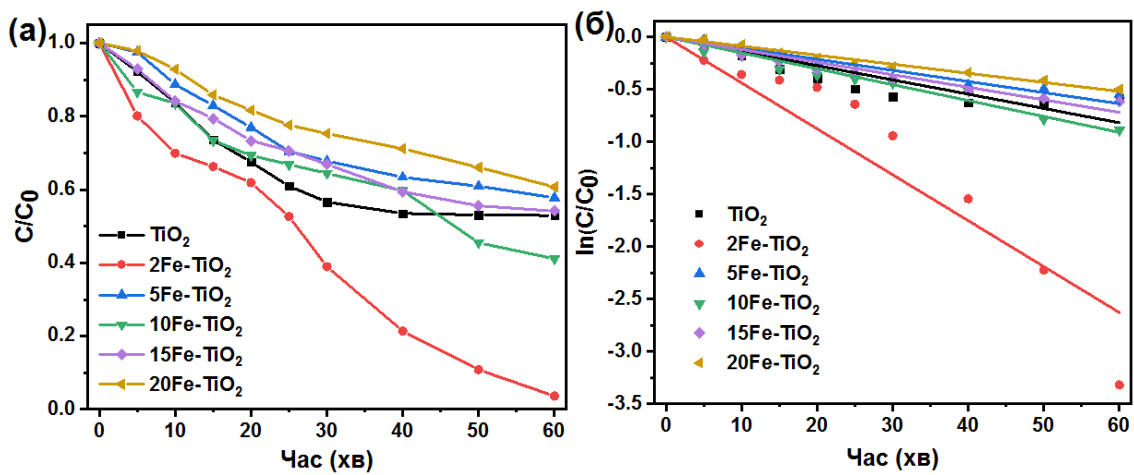


Рис. 5.37 – (а) Вплив концентрації іонів Fe^{3+} в структурі TiO_2 на фотодеградацію розчину КЧ (5 мг/л); (б) кінетичні криві представлені відповідно до моделі першого порядку.

Найвищий ступінь деградації барвника КЧ (98,1%) був досягнутий для зразка 2Fe-TiO_2 з константою швидкості реакції $0,0437 \text{ хв}^{-1}$. Відповідно, оптимальний вміст іонів Fe^{3+} становить 2 мас.%. З недопованим TiO_2 , як фотокаталізатором, ступінь фотодеградації КЧ зменшується на 37,2% протягом 1 год опромінення, що вказує на те, що TiO_2 без іонів Fe^{3+} є менш активним під дією УФ-опромінення. Подальші фотокаталітичні експерименти проводили з використанням 2Fe-TiO_2 , в якості активного каталізатора розкладу КЧ.

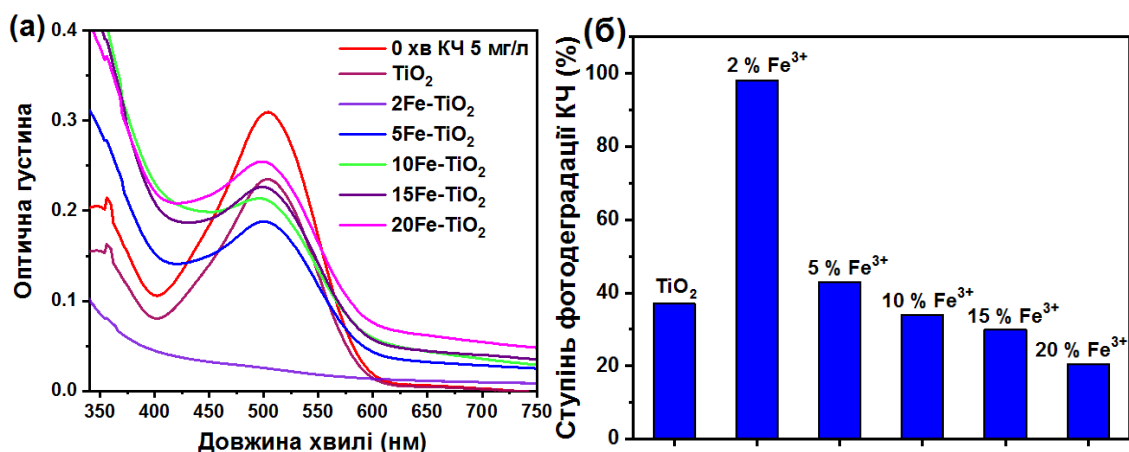


Рис. 5.38 – (а) Спектри розчинів Конго червоного після УФ-опромінення протягом 60 хвилин при вказаних концентраціях КЧ і H_2O_2 ; (б) ступінь деградації КЧ (5 мг/л), як функція концентрації Fe^{3+} під УФ-опроміненням за 60 хв.

Таблиця 5.21.

Параметри кінетичної моделі першого порядку деградації Конго червоного серією Fe³⁺-допованих каталізаторів TiO₂.

% Fe³⁺	k(хв⁻¹)	R²
0 %	0,0136	0,9301
2 %	0,0437	0,9461
5 %	0,0106	0,9768
10 %	0,0151	0,9886
15 %	0,0119	0,9811
20 %	0,0086	0,9936

Порівняння фотокаталітичної активності різних титаноксидних матеріалів щодо деградації різних барвників представлено в таблиці 5.22.

Таблиця 5.22.

Порівняння руйнування барвників матеріалами на основі TiO₂ та іонів Fe³⁺.

Матеріал	Експериментальні умови	Відсоток руйнування, %	Літ.
7 % Fe ³⁺ -TiO ₂	[МС] = 3 мг/л, видиме світло	96,7	[195]
Fe ³⁺ -TiO ₂ з 0,05:1,00 М (Fe : Ti)	[РБ] = 10 мг/л, розчин при робочій температурі 40 °С і вхідному тиску 3,0 бар	91,1	[196]
0,3 Fe-TiO ₂	[МЗ] = 5,0 мг/л, УФ-світло (110 хв)	85,0	[197]
5 % Fe ³⁺ -TiO ₂	[МС] = 1,0·10 ⁻⁵ М, УФ-світло (8 год)	16,8	[198]
0,01%Fe-TiO ₂ /FAC	[МС] = 20 мг/л, видиме світло	33,0	[199]
0,10% Fe-TiO ₂	[МО] = 30 мг/л, УФ-світло (75 хв)	79,0	[200]

GR/Fe-NWCs	[МС] = 10 мг/л, УФ-світло	99,5	[201]
TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ - бентоніт	[МС] = 30 мг/л, УФ-світло (90 хв)	90,0	[202]
Cu-Fe ₃ O ₄ @TiO ₂	[КЧ] = 10 мг/л, УФ-світло (50 хв)	71,7	[203]
2 % Fe ³⁺ -TiO ₂	[КЧ] = 5 мг/л, УФ-світло (30 хв), [H ₂ O ₂] = 20 мМ	99,4	[190]

5.8.2. Вплив концентрації H₂O₂ на ефективність деградації Конго червоного

Відомо, що гідроген пероксид (H₂O₂) реагує з електронами зони провідності та аніоном супероксидного радикалу, утворюючи гідроксильні радикали наступним чином (Рівняння 5.33-5.34):



Як результат додавання H₂O₂ сприяє прискоренню процесу фотокаталітичної деградації поллютантів. У цьому розділі досліджували вплив H₂O₂ на каталітичну активність Fe-допованих TiO₂. На рис. 5.39-а показано вплив H₂O₂ різних концентрацій (5, 10, 15, 20 мМ) на фотокаталітичну деградацію КЧ. Згідно представлених результатів на рис. 5.39-а, H₂O₂ має значний вплив на деградацію КЧ із використанням фотокаталізатора 2Fe-TiO₂.

Оптимальною концентрацією H₂O₂ є 20 мМ. Майже повна деградація КЧ була досягнута за 30 хвилин опромінення, тоді як за відсутності H₂O₂ деградація становить всього 33,9% (Рис. 5.40). Більше того, за відсутності H₂O₂ константа швидкості реакції становить 0,0072 хв⁻¹, що в 11,25 рази нижче, ніж отримане значення в присутності 20 мМ H₂O₂ і 2Fe-TiO₂. Ця різниця додатково демонструє,

що гідроген пероксид відіграє значну роль у досягненні повної деградації КЧ. Проте недоліком є те, що H_2O_2 може виступати, як поглинач валентних дірок і $\cdot\text{OH}$, коли присутній у надмірній кількості (Рівняння 5.35-5.37):

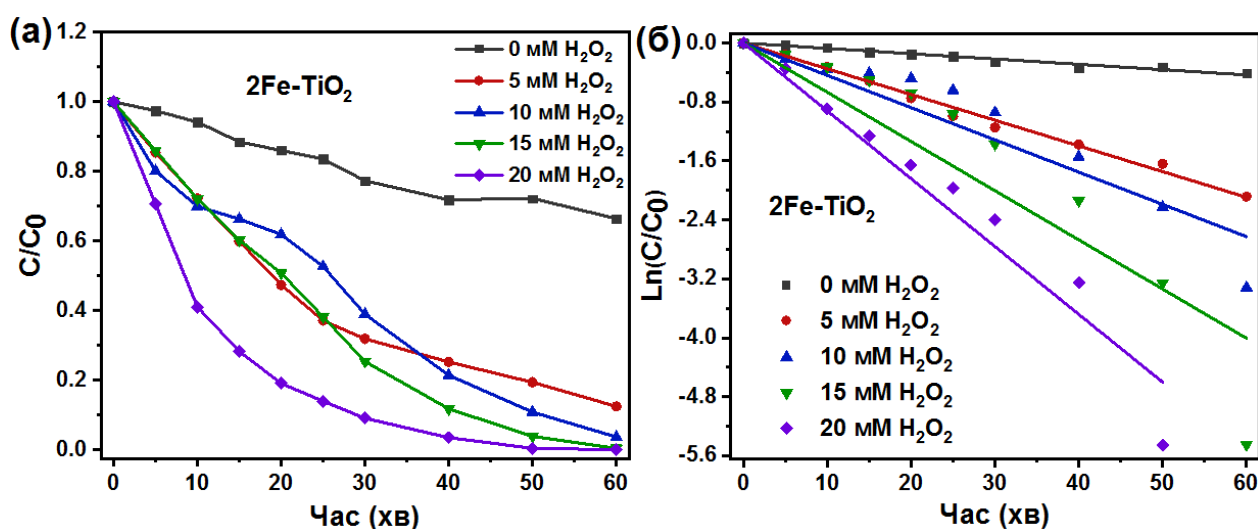


Рис. 5.39 – (а) Вплив концентрації H_2O_2 на розклад КЧ під УФ-опроміненням; (б) кінетичні криві представлені відповідно до моделі першого порядку ($[\text{2Fe-TiO}_2] = 1,5 \text{ г/л}$).

Таблиця 5.23.

Константи швидкості деградації Конго червоного в присутності 2Fe-TiO_2 .

$[\text{H}_2\text{O}_2]$	$k(\text{хв}^{-1})$	R^2
0 мМ	0,0072	0,9888
5 мМ	0,0349	0,9968
10 мМ	0,0438	0,9461
15 мМ	0,0668	0,9155
20 мМ	0,0810	0,9780

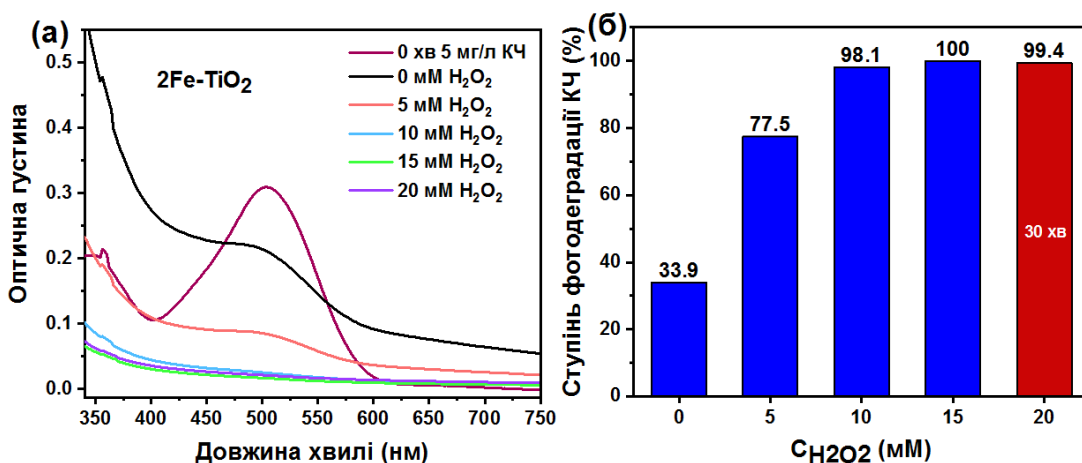


Рис. 5.40 – (а) Спектри розчинів КЧ після УФ-опромінення при вказаних концентраціях КЧ і H_2O_2 ; (б) ступінь деградації КЧ (5 мг/л) в залежності від концентрації H_2O_2 під УФ-опроміненням протягом 60 хв.

Комерційний P25-TiO_2 використовується, як модельний фотокаталізатор під час деградації барвників [166, 204]. Для оцінки фотокаталітичної ефективності, проведено порівняльні вимірювання між зразками 2Fe-TiO_2 та P25-TiO_2 . Обидва фотокаталізатори досягали повної деградації КЧ протягом 30 хвилин (Рис. 5.41-а) при концентрації H_2O_2 20 мМ. Константа швидкості реакції k для P25-TiO_2 становила $0,088 \text{ хв}^{-1}$, що було лише трохи вище, ніж для 2Fe-TiO_2 ($k = 0,081 \text{ хв}^{-1}$) (Рис. 5.41-б). Таким чином, зразок 2Fe-TiO_2 є ефективним фотокаталізатором в присутності УФ-опромінення та H_2O_2 .

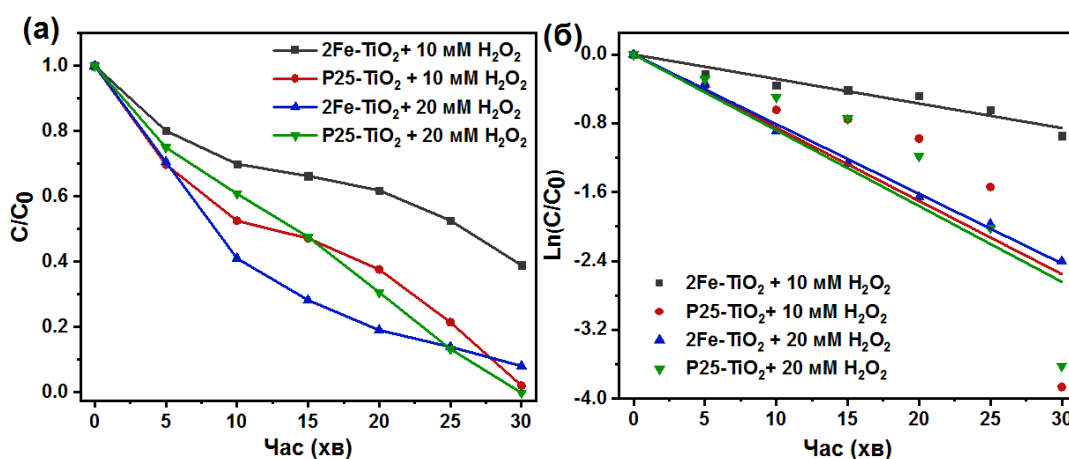


Рис. 5.41 – Порівняння фотокаталітичної ефективності 2Fe-TiO_2 і P25-TiO_2 : (а) кінетичні криві розкладу КЧ від часу опромінення; (б) кінетичні криві перетворені відповідно до моделі першого порядку ($[\text{фотокаталізатора}] = 1,5 \text{ г/л}$).

ВИСНОВКИ

1. В дисертації вперше досліджено каталітичну активність гетерогенних Фентон-подібних каталізаторів ($\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$, Fe_2O_3) та фотокаталізаторів ($\text{TiO}_2(\text{P25})$, $\text{TiO}_2(\text{рутил})$, $\text{TiO}_2(\text{анатаз+рутил})$, $(\text{Ti,Fe})\text{O}_2$) в присутності гідроген пероксиду з метою очищення води від органічних забруднювачів.

2. Досліджено вплив іонів $\text{Mn}(\text{II})$ на каталітичну активність магнетиту в присутності гідроген пероксиду. Встановлено взаємозв'язок між розмірами кристалітів та каталітичною активністю синтезованих каталізаторів. Найвищу каталітичну активність продемонстрував зразок $\text{Fe}_{2,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_4$ із розміром частинок близько 18 нм, забезпечуючи повний розклад 3 мг/л ОТЦ в присутності 20 мМ H_2O_2 . Виявлено, що ефективність видалення антибіотика окситетрацикліну значно підвищується в присутності електромагнітного поля за рахунок локального нагріву нанометрових частинок магнетиту, що прискорює перенесення електронів на поверхні каталізатора та сприяє утворенню радикалів. Ефективність видалення ОТЦ (5 мг/л) каталізатором $\text{Fe}_{2,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_4$ зростає з 75 % до 100 % у присутності електромагнітного поля та 10 мМ H_2O_2 . Показано, що збільшення вмісту іонів Mn^{2+} знижує токсичність очищеної води за рахунок збільшення повноти розкладу гідроген пероксиду.

3. Досліджено каталітичну активність гематиту в протічному режимі в процесі розкладання гідроген пероксиду. Вперше розроблено методику приготування гранул гематиту який полягає у пресуванні порошку гематиту у вигляді дисків, наступному їх спіканні при температурі 900–1000 °С протягом 6 годин, подрібненні на фракції гранул з розмірами від 0,2 до 2 мм, і їх спіканні при температурі 1100–1200 °С протягом 6 годин. Показано, що нерухомий шар гранул гематитового каталізатора діаметром 0,2–2 мм розкладає сталу кількість (2 ммоль) гідроген пероксиду незалежно від його початкової концентрації. Процес розкладу H_2O_2 описується кінетичною моделлю реакції першого порядку з константою швидкості $0,0167 \text{ хв}^{-1}$ (для 2 мМ H_2O_2). Експериментально визначено енергію активації процесу, яка дорівнює 28,8 кДж/моль.

4. Розроблено експрес-методику аналізу швидкості фотокаталітичної деградації барвників за допомогою смартфона (методика базується на оцінці вмісту барвників по аналізу компонентів R, G та B кольору реакційної суміші) та люксометру (методика базується на реєстрації інтенсивності відбитого світла реакційною сумішшю, з наступним визначенням вмісту барвників).

5. Вперше досліджено фотокаталітичну активність жовтого TiO_2 та TiO_2 , отриманих низькотемпературним методом та методом обернених міцел, в присутності H_2O_2 на прикладі розкладу барвників. Встановлено, що додавання H_2O_2 , як акцептора електронів, до реакційної суміші підвищує активність фотокаталізаторів завдяки додатковим гідроксильним радикалам, що утворюються за відновним механізмом. Фотокаталізатор LT- TiO_2 дозволяє руйнувати 99,9 % КЧ за 30 хв (10 мМ H_2O_2), 92,1 % МО за 90 хв (2,5 мМ H_2O_2) та 99,8 % DR23 за 50 хв (1,5 мМ H_2O_2). Висока ефективність зразка LT- TiO_2 пояснюється мезопористою структурою частинок з площею поверхні $63 \text{ м}^2/\text{г}$. Фотокаталізатор RM- TiO_2 призводить до 92,7 % фотодеградації барвника КЧ за 50 хв (15 мМ H_2O_2), до 97,9 % деградації барвника МО за 20 хв (5 мМ H_2O_2) та до 97,6 % деградації барвника DR23 за 60 хв (10 мМ H_2O_2). Нижча активність RM- TiO_2 зумовлена меншою площею поверхні ($39 \text{ м}^2/\text{г}$) та скупченням частинок у сферичні агрегати. Жовтий TiO_2 проявив високу активність в присутності H_2O_2 , щодо розкладу Конго червоного. Встановлено, що при концентрації фотокаталізатора 0,5 г/л відбувається 100 % знебарвлення КЧ за 30 хв (5 мМ H_2O_2), при концентрації фотокаталізатора 1,0 г/л відбувається 98,7 % знебарвлення КЧ за 30 хв (10 мМ H_2O_2) та при концентрації фотокаталізатора 1,5 г/л відбувається 97,3 % знебарвлення КЧ за 30 хв (3 мМ H_2O_2).

6. Досліджено фотокаталітичну активність наногетероструктур TiO_2/AgI під дією УФ- та видимого опромінення. За ефективністю фотодеградації барвників Конго червоного та Метилоранжу досліджувані зразки розташовуються в наступному порядку: $\text{TiO}_2/20\text{AgI} < \text{TiO}_2/30\text{AgI} < \text{TiO}_2/40\text{AgI}$. Показано, що процеси деструкції барвників описуються кінетичною моделлю першого порядку і для найактивнішого зразка $\text{TiO}_2/40\text{AgI}$ константи швидкості

деградації барвників під впливом УФ-опромінення дорівнюють $0,410 \text{ хв}^{-1}$ (для Конго червоного) та $0,369 \text{ хв}^{-1}$ (для Метилоранжу).

7. Досліджено вплив гідроген пероксиду на фотокаталітичну активність рутилу, отриманого термолітичним розкладом титанового аквакомплексного прекурсору, в процесі деструкції барвника Конго червоного під дією УФ-опромінення. Показано, що оптимальними параметрами фотокаталітичної деструкції 5 мг/л розчину Конго Червоного є 1,5 г/л фотокаталізатора рутилу і 5 мМ H_2O_2 , які забезпечують повний розклад барвника за 10 хв, з константою швидкості реакції $2,196 \text{ хв}^{-1}$.

8. Вперше досліджено фотокаталітичну активність Fe-допованого TiO_2 в присутності гідроген пероксиду. Найвищу активність продемонстрував зразок $2\% \text{Fe-TiO}_2$, константа швидкості деструкції барвника склала $0,043 \text{ хв}^{-1}$. Позитивний вплив малої концентрації (2% мас.) іонів Fe(III) пояснюється ефективним розділенням фотогенерованих електронів і дірок, тоді як подальше підвищення вмісту іонів Fe(III) призводить до зниження фотокаталітичної активності Fe-допованого TiO_2 за рахунок появи додаткових центрів рекомбінації електронів і дірок. Найвище значення константи швидкості реакції становить $0,081 \text{ хв}^{-1}$ в присутності 20 мМ H_2O_2 та 2Fe-TiO_2 (1,5 г/л).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – guidance for systematic future research / U. Hübner et al. *Heliyon*. 2024. Vol. 10. P. 30402. URL: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e30402>
2. Advanced oxidation processes for emerging contaminant removal / ed. by D. Dionysiou, Y. Wang, H. Wang. *MDPI*, 2023. URL: <https://doi.org/10.3390/books978-3-0365-6610-8>
3. O'Shea K. E., Dionysiou D. D. Advanced oxidation processes for water treatment. *The journal of physical chemistry letters*. 2012. Vol. 3, no. 15. P. 2112–2113. URL: <https://doi.org/10.1021/jz300929x>
4. Phaniendra A., Jestadi D. B., Periyasamy L. Free radicals: properties, sources, targets, and their implication in various diseases. *Indian journal of clinical biochemistry*. 2014. Vol. 30, no. 1. P. 11–26. URL: <https://doi.org/10.1007/s12291-014-0446-0>
5. Kumari P., Kumar A. ADVANCED OXIDATION PROCESS: a remediation technique for organic and non-biodegradable pollutant. *Results in surfaces and interfaces*. 2023. Vol. 11. P. 100122. URL: <https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2023.100122>
6. Modified sono-Fenton process for oxidative degradation of chloramphenicol / Y. Sukhatskiy et al. *Environmental science and pollution research*. 2024. Vol. 31. P. 54559-54573. URL: <https://doi.org/10.1007/s11356-024-34827-0>
7. Oturan M. A., Aaron J.-J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. *Critical reviews in environmental science and technology*. 2014. Vol. 44, no. 23. P. 2577–2641. URL: <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>
8. Frolova L., Sukhyy K. The effect of the cation in spinel ferrite MeFe_2O_4 (Me = Co, Ni, Mn) on the photocatalytic properties in the degradation of methylene blue. *Materials today: proceedings*. 2022. Vol. 62. P. 7726–7730. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.503>

9. Frolova L., Sukhyy K. Investigation of photocatalytic activity of NiFe₂O₄ in the oxidation reaction of 4-nitrophenol. *Molecular crystals and liquid crystals*. 2021. Vol. 720. P. 97–104. URL: <https://doi.org/10.1080/15421406.2021.1905287>
10. Frolova L. A., Khmelenko O. V. The study of Co–Ni–Mn ferrites for the catalytic decomposition of 4-nitrophenol. *Catalysis letters*. 2020. Vol. 151. P. 1522–1533. URL: <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03419-1>
11. Gopalakrishnan G., Jeyakumar R. B., Somanathan A. Challenges and emerging trends in advanced oxidation technologies and integration of advanced oxidation processes with biological processes for wastewater treatment. *Sustainability*. 2023. Vol. 15, no. 5. P. 4235. URL: <https://doi.org/10.3390/su15054235>
12. Machado F., Teixeira A. C. S. C., Ruotolo L. A. M. Critical review of Fenton and photo-Fenton wastewater treatment processes over the last two decades. *International journal of environmental science and technology*. 2023. Vol. 20. P. 13995-14032. URL: <https://doi.org/10.1007/s13762-023-05015-3>
13. Photocatalytic TiO₂-based nanostructures as a promising material for diverse environmental applications: a review / M.-A. Gatou et al. *Reactions*. 2024. Vol. 5, no. 1. P. 135–194. URL: <https://doi.org/10.3390/reactions5010007>
14. Degradation of Congo red using periodate, activated by ultrasound and iron(II) / Y. Sukhatskiy et al. *Chemistry & chemical technology*. 2024. Vol. 18, no. 3. P. 321–330. URL: <https://doi.org/10.23939/chcht18.03.321>
15. Babuponnusami A., Muthukumar K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of environmental chemical engineering*. 2014. Vol. 2, no. 1. P. 557–572. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>
16. Frolova L., Sukhyy K. Study of the photocatalytic degradation of furacilin from aqueous solutions using the biochar/Fe₃O₄ nanocomposite. *Applied nanoscience*. 2023. Vol. 13. P. 6895–6904. URL: <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02818-1>
17. The differences in heterogeneous Fenton catalytic performance and mechanism of various iron minerals and their influencing factors: a review / Y. Zhu et

al. *Separation and purification technology*. 2023. Vol. 325. P. 124702. URL: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124702>

18. Deng Y., Zhao R. Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Current pollution reports*. 2015. Vol. 1, no. 3. P. 167–176. URL: <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>

19. Frolova, L.A. The optimization of methylene blue photocatalytic destruction. *Journal of chemistry and technologies*. 2021. Vol. 29, no. 3. C. 433–441. URL: <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v29i3.233699>

20. Heterogeneous Fenton oxidation of paracetamol using iron oxide (nano) particles / F. Velichkova et al. *Journal of environmental chemical engineering*. 2013. Vol. 1, no. 4. P. 1214–1222. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.011>

21. Lin S.-S., Gurol M. D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications. *Environmental science & technology*. 1998. Vol. 32, no. 10. P. 1417–1423. URL: <https://doi.org/10.1021/es970648k>

22. Salehizadeh M., Dehghani P., Mijakovic I. Synthesis, functionalization, and biomedical applications of iron oxide nanoparticles (IONPs). *Journal of functional biomaterials*. 2024. Vol. 15, no. 11. P. 340. URL: <https://doi.org/10.3390/jfb15110340>

23. Green synthesis of metal and metal oxide nanoparticles: principles of green chemistry and raw materials / L. Soltys et al. *Magnetochemistry*. 2021. Vol. 7, no. 11. P. 145. URL: <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry7110145>

24. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation – A review / M. Munoz et al. *Applied catalysis B: environmental*. 2015. Vol. 176-177. P. 249–265. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.003>

25. Visible-light Ag/AgBr/ferrihydrite catalyst with enhanced heterogeneous photo-Fenton reactivity via electron transfer from Ag/AgBr to ferrihydrite / Y. Zhu et al. *Applied catalysis B: environmental*. 2018. Vol. 239. P. 280–289. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.025>

26. Pradhan G. K., Sahu N., Parida K. M. Fabrication of S, N co-doped α -Fe₂O₃ nanostructures: effect of doping, OH radical formation, surface area, [110] plane and particle size on the photocatalytic activity. *RSC advances*. 2013. Vol. 3, no. 21. P. 7912. URL: <https://doi.org/10.1039/c3ra23088k>
27. Hydroxylamine promoted goethite surface fenton degradation of organic pollutants / X. Hou et al. *Environmental science & technology*. 2017. Vol. 51, no. 9. P. 5118–5126. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05906>
28. Degradation of nitrobenzene by Fenton-like reaction in a H₂O₂/schwertmannite system / H. Duan et al. *Chemical engineering journal*. 2016. Vol. 283. P. 873–879. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.033>
29. Synthesis of ternary g-C₃N₄/Ag/ γ -FeOOH photocatalyst: An integrated heterogeneous Fenton-like system for effectively degradation of azo dye methyl orange under visible light / D. He et al. *Applied surface science*. 2017. Vol. 425. P. 862–872. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.124>
30. Photodegradation of 2-mercaptobenzothiazole in the γ -Fe₂O₃/oxalate suspension under UVA light irradiation / X. Wang et al. *Journal of hazardous materials*. 2008. Vol. 153, no. 1-2. P. 426–433. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.072>
31. Hydrothermally synthesized CuFe₂O₄/rGO and CuFe₂O₄/porous carbon nanocomposites / V. Kotsyubynsky et al. *Applied nanoscience*. 2021. Vol. 12. P. 1131–1138. URL: <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01773-z>
32. Wang J., Tang J. Fe-based Fenton-like catalysts for water treatment: catalytic mechanisms and applications. *Journal of molecular liquids*. 2021. Vol. 332. P. 115755. URL: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115755>
33. Thomas N., Dionysiou D. D., Pillai S. C. Heterogeneous Fenton catalysts: a review of recent advances. *Journal of hazardous materials*. 2021. Vol. 404. P. 124082. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124082>

34. Nidheesh P. V. Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review. *RSC advances*. 2015. Vol. 5, no. 51. P. 40552–40577. URL: <https://doi.org/10.1039/c5ra02023a>
35. Effective inactivation of Escherichia coli in aqueous solution by activated carbon-supported α -FeOOH as heterogeneous Fenton catalyst with high stability and reusability / J. Li та ін. *Journal of environmental chemical engineering*. 2022. Vol. 10, no. 2. P. 107347. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107347>
36. Rufus A., Sreeju N., Philip D. Size tunable biosynthesis and luminescence quenching of nanostructured hematite (α -Fe₂O₃) for catalytic degradation of organic pollutants. *Journal of physics and chemistry of solids*. 2019. Vol. 124. P. 221–234. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.09.026>
37. Critical review of natural iron-based minerals used as heterogeneous catalysts in peroxide activation processes: characteristics, applications and mechanisms / L. Lai et al. *Journal of hazardous materials*. 2021. Vol. 416. P. 125809. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125809>
38. Liu J., Peng C., Shi X. Preparation, characterization, and applications of Fe-based catalysts in advanced oxidation processes for organics removal: a review. *Environmental pollution*. 2022. Vol. 293. P. 118565. URL: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118565>
39. Catalyzed H₂O₂ decomposition over iron oxides and oxyhydroxides: insights from oxygen production and organic degradation / H. Vafaei Molamahmood et al. *Chemosphere*. 2022. Vol. 291. P. 133037. URL: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133037>
40. Hematite facet confined ferrous ions as high efficient Fenton catalysts to degrade organic contaminants by lowering H₂O₂ decomposition energetic span / X. Huang et al. *Applied catalysis B: environmental*. 2016. Vol. 181. P. 127–137. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.061>
41. Strategies for enhancing the heterogeneous Fenton catalytic reactivity: a review / Y. Zhu et al. *Applied catalysis B: environmental*. 2019. Vol. 255. P. 117739. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.05.041>

42. Garrido-Ramírez E. G., Theng B. K. G., Mora M. L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions – A review. *Applied clay science*. 2010. Vol. 47, no. 3-4. P. 182–192. URL: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.044>
43. Liu X. Progress in the mechanism and kinetics of fenton reaction. *MOJ ecology & environmental sciences*. 2018. Vol. 3, no. 1. P. 10-14. URL: <https://doi.org/10.15406/mojes.2018.03.00060>
44. Tsuneda T. Fenton reaction mechanism generating no OH radicals in Nafion membrane decomposition. *Scientific reports*. 2020. Vol. 10, no. 1. P. 1-13. URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-74646-0>
45. Fenton chemistry enables the catalytic oxidative rearrangement of indoles using hydrogen peroxide / G. Zhao et al. *Green chemistry*. 2021. Vol. 23, no. 6. P. 2300–2307. URL: <https://doi.org/10.1039/d1gc00297j>
46. Kremer M. L. Mechanism of the Fenton reaction. Evidence for a new intermediate. *Physical chemistry chemical physics*. 1999. Vol. 1, no. 15. P. 3595–3605. URL: <https://doi.org/10.1039/a903915e>
47. A new approach to testing the efficacy of drinking water disinfectants / A. Grunert et al. *International journal of hygiene and environmental health*. 2018. Vol. 221, no. 8. P. 1124–1132. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2018.07.010>
48. Intensified-Fenton process for the treatment of phenol aqueous solutions / M. I. Pariente et al. *Water science and technology*. 2014. Vol. 71, no. 3. P. 359–365. URL: <https://doi.org/10.2166/wst.2014.515>
49. Shao Y., Chen H. Heterogeneous Fenton oxidation of phenol in fixed-bed reactor using Fe nanoparticles embedded within ordered mesoporous carbons. *Chemical engineering research and design*. 2018. Vol. 132. P. 57–68. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.12.039>
50. Photocatalytic inactivation of Escherichia coli aqueous suspensions in a fixed-bed reactor / J. Marugán et al. *Catalysis today*. 2015. Vol. 252. P. 143–149. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.10.031>

51. Harnessing the biomedical properties of ferromagnetic α -Fe₂O₃ NPs with a plausible formation mechanism / P. Dash et al. *Ceramics international*. 2020. Vol. 46, no. 16. P. 26190–26204. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.117>

52. Screening of in vitro antibacterial property of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles: a green approach / P. S. Sundara Selvam et al. *Iranian journal of science and technology, transactions A: science*. 2020. Vol. 45. P. 177–187. URL: <https://doi.org/10.1007/s40995-020-00995-0>

53. Antibacterial activity of positively and negatively charged hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles to escherichia coli, staphylococcus aureus and vibrio fischeri / S. Vihodceva et al. *Nanomaterials*. 2021. Vol. 11, no. 3. P. 652. URL: <https://doi.org/10.3390/nano11030652>

54. Multifunctional magnetic iron oxide nanoparticles: diverse synthetic approaches, surface modifications, cytotoxicity towards biomedical and industrial applications / S. Natarajan et al. *BMC materials*. 2019. Vol. 1, no. 1. P. 1-22. URL: <https://doi.org/10.1186/s42833-019-0002-6>

55. Porous composites based on cellulose acetate and alfa-hematite with optical and antimicrobial properties / M. A. Silva et al. *Carbohydrate polymers*. 2020. Vol. 241. P. 116362. URL: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116362>

56. Biosynthesis of hematite (α -Fe₂O₃) nanostructures: size effects on applications in thermal conductivity, catalysis, and antibacterial activity / A. Rufus et al. *Journal of molecular liquids*. 2017. Vol. 242. P. 537–549. URL: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.057>

57. Photocatalytic and antibacterial performance of iron oxide nanoparticles formed by the combustion method / K. Tharani et al. *Chemical physics letters*. 2021. Vol. 771. P. 138524. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138524>

58. Antimicrobial activity of metal oxide nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative bacteria: a comparative study / A. Azam et al. *International journal of nanomedicine*. 2012. Vol. 7. P. 6003-6009. URL: <https://doi.org/10.2147/ijn.s35347>

59. Antibacterial applications of α -Fe₂O₃/Co₃O₄ nanocomposites and study of their structural, optical, magnetic and cytotoxic characteristics / M. Bhushan та ін. *Applied nanoscience*. 2018. Vol. 8. P. 137–153. URL: <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0656-5>

60. Iron oxides semiconductors are efficient for solar water disinfection: A comparison with photo-Fenton processes at neutral pH / C. Ruales-Lonfat et al. *Applied catalysis B: environmental*. 2015. Vol. 166-167. P. 497–508. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.007>

61. Catalytic activity of magnetite and its magnetic heating properties / T. Tatarchuk et al. *Materials today: proceedings*. 2022. Vol. 62. P. 5805–5811. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.494>

62. Green synthesis of cobalt ferrite using grape extract: the impact of cation distribution and inversion degree on the catalytic activity in the decomposition of hydrogen peroxide / T. Tatarchuk et al. *Emergent materials*. 2021. Vol. 5, no. 1. P. 89–103. URL: <https://doi.org/10.1007/s42247-021-00323-1>

63. Iron oxides semiconductors are efficient for solar water disinfection: A comparison with photo-Fenton processes at neutral pH / C. Ruales-Lonfat et al. *Applied catalysis B: environmental*. 2015. Vol. 166-167. P. 497–508. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.007>

64. Green synthesis of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles using *Couroupita guianensis* Aubl. fruit extract for their antibacterial and cytotoxicity activities / G. Sathishkumar et al. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*. 2017. Vol. 46, no. 3. P. 589–598. URL: <https://doi.org/10.1080/21691401.2017.1332635>

65. Rahim Pouran S., Abdul Raman A. A., Wan Daud W. M. A. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *Journal of cleaner production*. 2014. Vol. 64. P. 24–35. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.09.013>

66. Hanna K., Kone T., Medjahdi G. Synthesis of the mixed oxides of iron and quartz and their catalytic activities for the Fenton-like oxidation. *Catalysis*

communications. 2008. Vol. 9, no. 5. P. 955–959. URL: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.09.035>

67. Huang H.-H., Lu M.-C., Chen J.-N. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. *Water research*. 2001. Vol. 35, no. 9. P. 2291–2299. URL: [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(00\)00496-6](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(00)00496-6)

68. Facile preparation of porous Mn/Fe₃O₄ cubes as peroxymonosulfate activating catalyst for effective bisphenol A degradation / J. Du et al. *Chemical engineering journal*. 2019. Vol. 376. P. 119193. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.177>

69. Oxidative degradation of sulfamethoxazole antibiotic catalyzed by porous magnetic manganese ferrite nanoparticles: mechanism and by-products identification / Y. Li et al. *Journal of materials science*. 2020. Vol. 55, no. 28. P. 13767–13784. URL: <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05000-y>

70. Green fabrication of magnetic recoverable graphene/MnFe₂O₄ hybrids for efficient decomposition of methylene blue and the Mn/Fe redox synergetic mechanism / X. Peng et al. *RSC advances*. 2016. Vol. 6, no. 106. P. 104549–104555. URL: <https://doi.org/10.1039/c6ra24320g>

71. Fabrication of novel magnetic MnFe₂O₄/bio-char composite and heterogeneous photo-Fenton degradation of tetracycline in near neutral pH / C. Lai et al. *Chemosphere*. 2019. Vol. 224. P. 910–921. URL: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.193>

72. Magnetic Mn-Doped Fe₃O₄ hollow Microsphere/RGO heterogeneous Photo-Fenton Catalyst for high efficiency degradation of organic pollutant at neutral pH / Z. Chen et al. *Materials chemistry and physics*. 2019. Vol. 238. P. 121893. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121893>

73. Degradation of Bisphenol A by peroxymonosulfate catalytically activated with Mn_{1.8}Fe_{1.2}O₄ nanospheres: synergism between Mn and Fe / G.-X. Huang et al. *Environmental science & technology*. 2017. Vol. 51, no. 21. P. 12611–12618. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03007>

74. Photocatalytic investigation of textile dyes and E. coli bacteria from wastewater using $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ heterojunction and investigation for hydrogen generation on NaBH_4 hydrolysis / F. Ameen et al. *Environmental research*. 2023. Vol. 220. P. 115231. URL: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115231>

75. Frolova L. A., Hrydnieva T. V. Synthesis, structural, magnetic and photocatalytic properties of MFe_2O_4 (M = Co, Mn, Zn) ferrite nanoparticles obtained by plasmachemical method. *Journal of chemistry and technologies*. 2020. Vol. 28, no. 2. P. 202–210. URL: <https://doi.org/10.15421/082022>

76. Photocatalytic decomposition on nano- TiO_2 : destruction of chloroaromatic compounds / S.-y. Lu et al. *Chemosphere*. 2011. Vol. 82, no. 9. P. 1215–1224. URL: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.12.034>

77. Ahmed S. N., Haider W. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review. *Nanotechnology*. 2018. Vol. 29, no. 34. P. 342001. URL: <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aac6ea>

78. Sustainable engineering of TiO_2 -based advanced oxidation technologies: from photocatalyst to application devices / M. Zu et al. *Journal of materials science & technology*. 2021. Vol. 78. P. 202–222. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.10.061>

79. Ways to improve the efficiency of TiO_2 -based photocatalysts (Review) / I. F. Mirnyuk et al. *Physics and chemistry of solid state*. 2020. Vol. 21, no. 2. P. 300–311. URL: <https://doi.org/10.15330/pcss.21.2.300-311>

80. Lin Y., Mehrvar M. Photocatalytic treatment of an actual confectionery wastewater using $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$: optimization of photocatalytic reactions using surface response methodology. *Catalysts*. 2018. Vol. 8, no. 10. P. 409. URL: <https://doi.org/10.3390/catal8100409>

81. Methods of titanium dioxide synthesis (Review) / I. F. Mirnyuk et al. *Physics and chemistry of solid state*. 2020. Vol. 21, no. 3. P. 462–477. URL: <https://doi.org/10.15330/pcss.21.3.462-477>

82. Recent advances in TiO₂-based photocatalysis / H. Xu et al. *Journal of materials chemistry A*. 2014. Vol. 2, no. 32. P. 12642. URL: <https://doi.org/10.1039/c4ta00941j>

83. Some critical structure factors of titanium oxide nanotube array in its photocatalytic activity / H.-F. Zhuang et al. *Environmental science & technology*. 2007. Vol. 41, no. 13. P. 4735–4740. URL: <https://doi.org/10.1021/es0702723>

84. Synthesis of N-doped TiO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity for 2,4-dichlorophenol degradation and H₂ production / J. A. Khan et al. *Journal of environmental chemical engineering*. 2023. Vol. 11. P. 111308. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111308>

85. Structure defects and photovoltaic properties of TiO₂:ZnO/CuO solar cells prepared by reactive DC magnetron sputtering / G. Wisz et al. *Applied sciences*. 2023. Vol. 13, no. 6. P. 3613. URL: <https://doi.org/10.3390/app13063613>

86. Lin Y., Mehrvar M. Photocatalytic treatment of an actual confectionery wastewater using Ag/TiO₂/Fe₂O₃: optimization of photocatalytic reactions using surface response methodology. *Catalysts*. 2018. Vol. 8, no. 10. P. 409. URL: <https://doi.org/10.3390/catal8100409>

87. Photocatalytic degradation by TiO₂-conjugated/coordination polymer heterojunction: preparation, mechanisms, and prospects / H. Zhou et al. *Applied catalysis B: environmental*. 2024. Vol. 344. P. 123605. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123605>

88. Impact of titanium and copper buffer layers on the structure and I-V characteristics of TiO₂/Cu_xO thin film solar cells / G. Wisz et al. *Applied surface science*. 2025. Vol. 682. P. 161650. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.161650>

89. Photocatalytic degradation of pharmaceutical and pesticide compounds (PPCs) using doped TiO₂ nanomaterials: a review / K. S. Varma et al. *Water-Energy nexus*. 2020. Vol. 3. P. 46–61. URL: <https://doi.org/10.1016/j.wen.2020.03.008>

90. A novel folic acid-conjugated TiO₂–SiO₂ photosensitizer for cancer targeting in photodynamic therapy / X. Feng et al. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*. 2015. Vol. 125. P. 197–205. URL: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.11.035>
91. Nanoscience in food and agriculture 3 / ed. by S. Ranjan, N. Dasgupta, E. Lichtfouse. Cham: Springer International Publishing, 2016. P. 225-242. URL: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-48009-1>
92. Khan H., Shah M. U. H. Modification strategies of TiO₂ based photocatalysts for enhanced visible light activity and energy storage ability: A review. *Journal of environmental chemical engineering*. 2023. Vol. 11. P. 111532. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111532>
93. Environmental applications of semiconductor photocatalysis / M. R. Hoffmann et al. *Chemical reviews*. 1995. Vol. 95, no. 1. P. 69–96. URL: <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>
94. Direct Z-scheme photocatalysts: principles, synthesis, and applications / Q. Xu et al. *Materials today*. 2018. Vol. 21, no. 10. P. 1042–1063. URL: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.04.008>
95. S-Scheme heterojunction photocatalyst / Q. Xu et al. *Chem*. 2020. Vol. 6, no. 7. P. 1543–1559. URL: <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.06.010>
96. Heterojunction photocatalysts / J. Low et al. *Advanced materials*. 2017. Vol. 29, no. 20. P. 1601694. URL: <https://doi.org/10.1002/adma.201601694>
97. Pouloupoulos S. G., Philippopoulos C. J. Photo-assisted oxidation of chlorophenols in aqueous solutions using hydrogen peroxide and titanium dioxide. *Journal of environmental science and health, part A*. 2004. Vol. 39, no. 6. P. 1385–1397. URL: <https://doi.org/10.1081/ese-120037840>
98. Chu W., Wong C. C. The photocatalytic degradation of dicamba in TiO₂ suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations. *Water research*. 2004. Vol. 38, no. 4. P. 1037–1043. URL: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.10.037>

99. Wei T.-Y., Wang Y.-Y., Wan C.-C. Photocatalytic oxidation of phenol in the presence of hydrogen peroxide and titanium dioxide powders. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*. 1990. Vol. 55, no. 1. P. 115–126. URL: [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(90\)80024-r](https://doi.org/10.1016/1010-6030(90)80024-r)
100. H₂O₂/TiO₂ photocatalytic oxidation of metol. Identification of intermediates and reaction pathways / M. Aceituno et al. *Water research*. 2002. Vol. 36, no. 14. P. 3582–3592. URL: [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(02\)00061-1](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(02)00061-1)
101. Photocatalytic degradation of parathion in aqueous TiO₂ dispersion: the effect of hydrogen peroxide and light intensity. *Water science and technology*. 1998. Vol. 37, no. 8. URL: [https://doi.org/10.1016/s0273-1223\(98\)00249-2](https://doi.org/10.1016/s0273-1223(98)00249-2)
102. Ilisz I., Föglein K., Dombi A. The photochemical behavior of hydrogen peroxide in near UV-irradiated aqueous TiO₂ suspensions. *Journal of molecular catalysis A: Chemical*. 1998. Vol. 135, no. 1. P. 55–61. URL: [https://doi.org/10.1016/s1381-1169\(97\)00296-3](https://doi.org/10.1016/s1381-1169(97)00296-3)
103. Activated periodates and sodium percarbonate in advanced oxidation processes of organic pollutants in aqueous media: a review / Y. Sukhatskiy et al. *Chemistry & chemical technology*. 2024. Vol. 18, no. 2. P. 119–130. URL: <https://doi.org/10.23939/chcht18.02.119>
104. Dionysiou D. Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water. *Applied catalysis B: environmental*. 2000. Vol. 26, no. 3. P. 153–171. URL: [https://doi.org/10.1016/s0926-3373\(00\)00124-7](https://doi.org/10.1016/s0926-3373(00)00124-7)
105. Kinetic spectrophotometric method for real-time monitoring of ultraviolet photoreactions: a mini-photoreactor / L. Bukman et al. *Spectrochimica acta part A: molecular and biomolecular spectroscopy*. 2019. Vol. 211. P. 330–335. URL: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.12.033>
106. Real-time spectroscopic monitoring of photocatalytic activity promoted by graphene in a microfluidic reactor / Y. Li et al. *Scientific reports*. 2016. Vol. 6, no. 1. URL: <https://doi.org/10.1038/srep28803>

107. Hybrid hard- and soft-modeling of spectrophotometric data for monitoring of ciprofloxacin and its main photodegradation products at different pH values / M. Razuc et al. *Spectrochimica acta part A: molecular and biomolecular spectroscopy*. 2013. Vol. 106. P. 146–154. URL: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.12.085>

108. Nalliah R. E. Reaction of FD&C Blue 1 with sodium percarbonate: multiple kinetics methods using an inexpensive light meter. *Journal of chemical education*. 2019. Vol. 96, no. 7. P. 1453–1457. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.8b00589>

109. Advancements of sequencing batch reactor for industrial wastewater treatment: major focus on modifications, critical operational parameters, and future perspectives / A. Singh et al. *Journal of environmental management*. 2022. Vol. 317. P. 115305. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115305>

110. Simon J., Wiese J., Steinmetz H. A comparison of continuous flow and sequencing batch reactor plants concerning integrated operation of sewer systems and wastewater treatment plants. *Water science and technology*. 2006. Vol. 54, no. 11-12. P. 241–248. URL: <https://doi.org/10.2166/wst.2006.814>

111. Advances in designed reactors for water treatment process: a review highlighting the designs and performance / G. Fadillah et al. *Journal of water process engineering*. 2024. Vol. 63. P. 105417. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105417>

112. Frolova L. H₂O₂/UV catalytic degradation of furacilin by Fe-Ni oxyhydroxides synthesized via coprecipitation. *Materials today: proceedings*. 2022. Vol. 62. P. A1-A8. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.09.108>

113. Hybrid fenton oxidation processes with packed bed or fluidized bed reactor for the treatment of organic pollutants in wastewater: a review / T. Mohapatra et al. *Environmental engineering science*. 2020. Vol. 38. P. 443-457. URL: <https://doi.org/10.1089/ees.2020.0070>

114. Stegehake C., Riese J., Grünwald M. Modeling and validating fixed-bed reactors: a state-of-the-art review. *ChemBioEng reviews*. 2019. Vol. 6, no. 2. P. 28–44. URL: <https://doi.org/10.1002/cben.201900002>
115. Dixon A. G., Partopour B. Computational fluid dynamics for fixed bed reactor design. *Annual review of chemical and biomolecular engineering*. 2020. Vol. 11, no. 1. P. 109–130. URL: <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-092319-075328>
116. Oxytetracycline removal and E. Coli inactivation by decomposition of hydrogen peroxide in a continuous fixed bed reactor using heterogeneous catalyst / T. Tatarchuk et al. *Journal of molecular liquids*. 2022. Vol. 366. P. 120267. URL: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120267>
117. Fenton-like water disinfection using fixed-bed reactor filled with a CoFe_2O_4 catalyst: mechanisms, the impact of anions, electromagnetic heating, and toxicity evaluation / T. Tatarchuk et al. *Separation and purification technology*. 2024. Vol. 348. P. 127748. URL: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127748>
118. Bacteria inactivation using spinel cobalt ferrite catalyst / N. Danyliuk et al. *Physics and chemistry of solid state*. 2023. Vol. 24, no. 2. P. 256–261. URL: <https://doi.org/10.15330/pcss.24.2.256-261>
119. Catalytic wet peroxide oxidation of cylindrospermopsin over magnetite in a continuous fixed-bed reactor / M. Munoz et al. *Catalysts*. 2020. Vol. 10, no. 11. P. 1250. URL: <https://doi.org/10.3390/catal10111250>
120. Fixed bed reactor for removal of methylene blue dye using heterogeneous fenton catalyst / S. Punathil et al. *Journal of hazardous, toxic, and radioactive waste*. 2020. Vol. 24, no. 4. P. 04020037. URL: [https://doi.org/10.1061/\(asce\)hz.2153-5515.0000534](https://doi.org/10.1061/(asce)hz.2153-5515.0000534)
121. Bharti S., Mukherji S., Mukherji S. Water disinfection using fixed bed reactors packed with silver nanoparticle immobilized glass capillary tubes. *Science of the total environment*. 2019. Vol. 689. P. 991–1000. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.482>

122. Shayegan Z., Lee C.-S., Haghghat F. Effect of surface fluorination of P25-TiO₂ coated on nickel substrate for photocatalytic oxidation of methyl ethyl ketone in indoor environments. *Journal of environmental chemical engineering*. 2019. Vol. 7, no. 5. P. 103390. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103390>

123. Effect of Mn²⁺ substitution on catalytic properties of Fe_{3-x}Mn_xO₄ nanoparticles synthesized via co-precipitation method / N. Danyliuk et al. *Physics and chemistry of solid state*. 2023. Vol. 24, no. 4. P. 748–760. URL: <https://doi.org/10.15330/pcss.24.4.748-760>

124. Seidel J. Complex oxides: materials physics, synthesis, characterization and applications. de Gruyter GmbH, Walter, 2025.

125. Singh A., Kumar S. Structural, chemical, optical and photocatalytic properties of Zr co-doped anatase-rutile mixed phase TiO₂: ag nanoparticles. *Journal of alloys and compounds*. 2022. Vol. 925. P. 166709. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166709>

126. Photocatalytic degradation of different dyes using TiO₂ with high surface area: a kinetic study / M. Z. Bin Mukhlish et al. *Journal of scientific research*. 2013. Vol. 5, no. 2. P. 301–314. URL: <https://doi.org/10.3329/jsr.v5i2.11641>

127. ISO 6341:2012 Water quality - Determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea) - Acute toxicity test. BSI Stand. Publ. (2012).

128. Cation distribution dependence of magnetic properties of sol–gel prepared MnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles / J. Li et al. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2010. Vol. 322, no. 21. P. 3396–3400. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.06.035>

129. Magnetic properties and structural analysis on spinel MnFe₂O₄ nanoparticles prepared via non-aqueous microwave synthesis / C. Simon et al. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2021. Vol. 647. P. 2061–2072. URL: <https://doi.org/10.1002/zaac.202100190>

130. Luminescence properties of tetrahedral coordinated Mn^{2+} ; genthelvite and willemite examples / M. Czaja et al. *Minerals*. 2021. Vol. 11, no. 11. P. 1215. URL: <https://doi.org/10.3390/min11111215>

131. Kumar K. S. A., Bhowmik R. N., Mahmood S. H. Role of pH value during chemical reaction, and site occupancy of Ni^{2+} and Fe^{3+} ions in spinel structure for tuning room temperature magnetic properties in $Ni_{1.5}Fe_{1.5}O_4$ ferrite. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2016. Vol. 406. P. 60–71. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.12.100>

132. Structure and magnetic properties of hydrothermally synthesized $CuFe_2O_4$ and $CuFe_2O_4/rGO$ composites / R. Zapukhlyak et al. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2023. Vol. 587. P. 171208. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.171208>

133. Spinel cobalt(II) ferrite-chromites as catalysts for H_2O_2 decomposition: synthesis, morphology, cation distribution and antistructure model of active centers formation / T. Tatarchuk et al. *Ceramics international*. 2020. Vol. 46, no. 17. P. 27517–27530. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.243>

134. Synthesis and magnetic properties of spinel $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) nanoparticles synthesized by microwave combustion method / A. Abu El-Fadl et al. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2019. Vol. 471. P. 192–199. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.09.074>

135. de Biasi R. S., Cardoso L. H. G. A simple model for the magnetocrystalline anisotropy in mixed ferrite nanoparticles. *Physica B: condensed matter*. 2012. Vol. 407, no. 18. P. 3893–3896. URL: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.06.017>

136. Unveiling the dependence between hydroxyl radical generation and performance of fenton systems with complexed iron / P. García-Negueroles et al. *ACS omega*. 2019. Vol. 4, no. 26. P. 21698–21703. URL: <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02241>

137. Synthesis of Fe-Mn-based materials and their applications in advanced oxidation processes for wastewater decontamination: a review / Y.-D. Dong et al.

Industrial & engineering chemistry research. 2023. Vol. 62. P. 10828–10848. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c01624>

138. Degradation of diazine dye Safranin T using potassium persulfate activated by ultrasonic treatment and MnFe₂O₄ spinel nanoparticles / Y. Sukhatskiy et al. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2024. Vol. 2. P. 99–108. URL: <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2024-152-1-99-108>

139. Anothairungrat S., Ouajai S., Piyamongkala K. Screening test of evaluation thermal hazard for H₂O₂ by DSC. *IOP conference series: earth and environmental science*. 2019. Vol. 219. P. 012017. URL: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/219/1/012017>

140. Degradation characterization and pathway analysis of chlortetracycline and oxytetracycline in a microbial fuel cell / J. Wang et al. *RSC advances*. 2018. Vol. 8, no. 50. P. 28613–28624. URL: <https://doi.org/10.1039/c8ra04904a>

141. Cobalt ferrite catalyst in the degradation of caffeine by hydrogen peroxide under induction heating / V. Boychuk et al. *Physics and chemistry of solid state*. 2024. Vol. 25, no. 4. P. 885–891. URL: <https://doi.org/10.15330/pcss.25.4.885-891>

142. Cobalt ferrite as an electromagnetically boosted metal oxide hetero-Fenton catalyst for water treatment / T. Tatarchuk et al. *Chemosphere*. 2023. Vol. 326. P. 138364. URL: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138364>

143. Acute toxicological response of daphnia and moina to hydrogen peroxide / E. S. Reichwaldt et al. *Journal of environmental engineering*. 2012. Vol. 138, no. 5. P. 607–611. URL: [https://doi.org/10.1061/\(asce\)ee.1943-7870.0000508](https://doi.org/10.1061/(asce)ee.1943-7870.0000508)

144. Water disinfection using hydrogen peroxide with fixed bed hematite catalyst – kinetic and activity studies / T. Tatarchuk et al. *Environmental science and pollution research*. 2024. Vol. 31. P. 26592–26605. URL: <https://doi.org/10.1007/s11356-024-32794-0>

145. Oskoui P. R., Rezvani M. Structure and magnetic properties of SiO₂–FeO–CaO–Na₂O bioactive glass-ceramic system for magnetic fluid

hyperthermia application. *Heliyon*. 2023. Vol. 9. P. 18519. URL: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e18519>

146. Synthesis and characterization of bioactive magnetic nanoparticles from the perspective of hyperthermia applications / E.-A. Moacă et al. *Magnetochemistry*. 2022. Vol. 8, no. 11. P. 145. URL: <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry8110145>

147. Structural and morphological tuning of iron oxide polymorphs by ECR plasma-assisted thermal oxidation / S. More et al. *RSC advances*. 2020. Vol. 10, no. 53. P. 32088–32101. URL: <https://doi.org/10.1039/d0ra05410k>

148. Thermally-induced color transformation of hematite: insight into the prehistoric natural pigment preparation / N. Nurdini et al. *Heliyon*. 2022. Vol. 8, no. 8. P. 10377. URL: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10377>

149. A simple polyol one-shot synthesis of Maghemite and Hematite from inexpensive precursors / J. Anit et al. *Inorganic chemistry communications*. 2023. Vol. 151. P. 110590. URL: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110590>

150. Hydroxylation structure of quartz surface and its molecular hydrophobicity / H. Zhang et al. *Applied surface science*. 2022. Vol. 612. P. 155884. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155884>

151. Direct infrared spectroscopy for the size-independent identification and quantification of respirable particles relative mass in mine dusts / R. Stach et al. *Analytical and bioanalytical chemistry*. 2020. Vol. 412, no. 14. P. 3499–3508. URL: <https://doi.org/10.1007/s00216-020-02565-0>

152. Ferrous ion enhanced Fenton-like degradation of emerging contaminants by sulfidated nanosized zero-valent iron with pH insensitivity / J.-Q. Chen et al. *Journal of hazardous materials*. 2023. Vol. 459. P. 132229. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132229>

153. World Health Organization: Iron in drinking-water. WHO Guidelines for drinking-water quality. Who/Sde/Wsh/03.04/08. 2, 4 (2003).

154. Kinetic modeling and energy evaluation of sodium dodecylbenzenesulfonate photocatalytic degradation in a new LED reactor / S.

Dominguez et al. *Journal of industrial and engineering chemistry*. 2016. Vol. 37. P. 237–242. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.03.031>

155. Tapia-Tlatelpa T., Trull J., Romeral L. In situ decolorization monitoring of textile dyes for an optimized UV-LED/TiO₂ reactor. *Catalysts*. 2019. Vol. 9, no. 8. P. 669. URL: <https://doi.org/10.3390/catal9080669>

156. Vaiano V., Matarangolo M., Sacco O. UV-LEDs floating-bed photoreactor for the removal of caffeine and paracetamol using ZnO supported on polystyrene pellets. *Chemical engineering journal*. 2018. Vol. 350. P. 703–713. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.011>

157. Srivastava S., Vaddadi S., Sadistap S. Smartphone-based System for water quality analysis. *Applied water science*. 2018. Vol. 8, no. 5. URL: <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0780-0>

158. Visual and sensitive detection of viable pathogenic bacteria by sensing of RNA markers in gold nanoparticles based paper platform / H. Liu et al. *Biosensors and bioelectronics*. 2014. Vol. 62. P. 38–46. URL: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.06.020>

159. Detection of mercury(II) ions using colorimetric gold nanoparticles on paper-based analytical devices / G.-H. Chen et al. *Analytical chemistry*. 2014. Vol. 86, no. 14. P. 6843–6849. URL: <https://doi.org/10.1021/ac5008688>

160. A ratiometric multicolor fluorescence biosensor for visual detection of alkaline phosphatase activity via a smartphone / L. Hou et al. *Biosensors and bioelectronics*. 2019. Vol. 143. P. 111605. URL: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111605>

161. Wireless electrochemical and luminescent detection of bacteria based on surface-coated CsWO₃-immobilized fluorescent carbon dots with photothermal ablation of bacteria / A. I. Robby et al. *Chemical engineering journal*. 2021. Vol. 403. P. 126351. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126351>

162. Barragan J. T. C., Kubota L. T. Minipotentiostat controlled by smartphone on a micropipette: a versatile, portable, agile and accurate tool for electroanalysis.

Electrochimica acta. 2020. Vol. 341. P. 136048. URL: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136048>

163. Liang P.-S., Park T. S., Yoon J.-Y. Rapid and reagentless detection of microbial contamination within meat utilizing a smartphone-based biosensor. *Scientific reports*. 2014. Vol. 4, no. 1. P. 4-11. URL: <https://doi.org/10.1038/srep05953>

164. Silva A. F. S., Rocha F. R. P. A novel approach to detect milk adulteration based on the determination of protein content by smartphone-based digital image colorimetry. *Food control*. 2020. Vol. 115. P. 107299. URL: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107299>

165. Smartphone-based detection of dyes in water for environmental sustainability / G. K. Özdemir et al. *Analytical methods*. 2017. Vol. 9, no. 4. P. 579–585. URL: <https://doi.org/10.1039/c6ay03073d>

166. Danyliuk N., Tatarchuk T., Shyichuk A. Estimation of photocatalytic degradation rate using smartphone based analysis. *Physics and chemistry of solid state*. 2020. Vol. 21, no. 4. P. 727–736. URL: <https://doi.org/10.15330/pcss.21.4.727-736>

167. Photocatalytic degradation of dyes using rutile TiO₂ synthesized by reverse micelle and low temperature methods: real-time monitoring of the degradation kinetics / T. Tatarchuk et al. *Journal of molecular liquids*. 2021. Vol. 342. P. 117407. URL: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117407>

168. Sobana N., Selvam K., Swaminathan M. Optimization of photocatalytic degradation conditions of Direct Red 23 using nano-Ag doped TiO₂. *Separation and purification technology*. 2008. Vol. 62, no. 3. P. 648–653. URL: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.03.002>

169. Yellow TiO₂ from titanium peroxo complexes: verification of the visible light activity and a rational enhancement of its photocatalytic efficiency / K. Yaemsunthorn et al. *Journal of environmental chemical engineering*. 2023. Vol. 11. P. 111520. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111520>

170. Optimization of TiO₂-P25 photocatalyst dose and H₂O₂ concentration for advanced photo-oxidation using smartphone-based colorimetry / N. Danyliuk et al. *Water science and technology*. 2021. Vol. 84, no. 2. P. 469–483. URL: <https://doi.org/10.2166/wst.2021.236>

171. Structural, morphological and photocatalytic properties of nanostructured TiO₂/AgI photocatalyst / I. Mironyuk et al. *Physics and chemistry of solid state*. 2023. Vol. 24, no. 2. P. 374–384. URL: <https://doi.org/10.15330/pcss.24.2.374-384>

172. Enhanced visible light photocatalytic activity and hydrogen evolution through novel heterostructure AgI–FG–TiO₂ nanocomposites / K. Ullah et al. *Journal of molecular catalysis A: chemical*. 2015. Vol. 410. P. 242–252. URL: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.09.024>

173. Preparation of novel ternary TiO₂ QDs/CDs/AgI nanocomposites with superior visible-light induced photocatalytic activity / A. Shoja et al. *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*. 2019. Vol. 385. P. 112070. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112070>

174. Highly enhanced photocatalytic reduction of Cr(VI) on AgI/TiO₂ under visible light irradiation: influence of calcination temperature / Q. Wang et al. *Journal of hazardous materials*. 2016. Vol. 307. P. 213–220. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.050>

175. In situ synthesis of plasmonic Ag@AgI/TiO₂ nanocomposites with enhanced visible photocatalytic performance / W. Liu et al. *Ceramics international*. 2019. Vol. 45, no. 14. P. 17884–17889. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.004>

176. Visible-light-induced degradation of polybrominated diphenyl ethers with AgI–TiO₂ / Y.-Y. Shao et al. *RSC advances*. 2017. Vol. 7, no. 62. P. 39089–39095. URL: <https://doi.org/10.1039/c7ra07106j>

177. Structural, morphological and photocatalytic properties of TiO₂ obtained by thermolytic decomposition of the [Ti(OH₂)₆]³⁺·3Cl[−] aquacomplex / I. Mironyuk et al.

Physics and chemistry of solid state. 2022. Vol. 23, no. 4. P. 741–755. URL: <https://doi.org/10.15330/pcss.23.4.741-755>

178. A superficial approach for fabricating unique ternary AgI@TiO₂/Zr-MOF composites: an excellent interfacial with improved photocatalytic light-responsive under visible light / F. Fazlali et al. *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*. 2020. Vol. 400. P. 112717. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112717>

179. Fabrication of a novel visible-light-driven photocatalyst Ag-AgI-TiO₂ nanoparticles supported on carbon nanofibers / D. Yu et al. *Applied surface science*. 2015. Vol. 349. P. 241–250. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.019>

180. Wu D., Long M. Enhancing visible-light activity of the self-cleaning TiO₂-coated cotton fabrics by loading AgI particles. *Surface and coatings technology*. 2011. Vol. 206, no. 6. P. 1175–1179. URL: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.08.007>

181. AgI-modified TiO₂ supported by PAN nanofibers: A heterostructured composite with enhanced visible-light catalytic activity in degrading MO / D. Yu et al. *Dyes and pigments*. 2016. Vol. 133. P. 51–59. URL: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.05.036>

182. Synthesis of spindle-shaped AgI/TiO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic performance / L. Yang et al. *Applied surface science*. 2016. Vol. 386. P. 337–344. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.043>

183. Synthesis of three-dimensional AgI@TiO₂ nanoparticles with improved photocatalytic performance / C. An et al. *Dalton transactions*. 2013. Vol. 42, no. 24. P. 8796. URL: <https://doi.org/10.1039/c3dt50736j>

184. Periodate-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: a review / Y. Sukhatskiy et al. *Separation and purification technology*. 2023. Vol. 304. P. 122305. URL: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122305>

185. AgIO₃-modified AgI/TiO₂ composites for photocatalytic degradation of p-chlorophenol under visible light irradiation / S. Song et al. *Journal of colloid and*

interface science. 2012. Vol. 378, no. 1. P. 159–166. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.04.020>

186. Photocatalytic degradation of Congo red by hydrothermally synthesized nanocrystalline TiO₂ and identification of degradation products by LC–MS / S. Erdemoğlu et al. *Journal of hazardous materials*. 2008. Vol. 155, no. 3. P. 469–476. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.087>

187. Investigation on the sonocatalytic degradation of Congo red catalyzed by nanometer rutile TiO₂ powder and various influencing factors / J. Wang et al. *Desalination*. 2007. Vol. 216, no. 1-3. P. 196–208. URL: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.11.024>

188. Sulfanilic acid-modified P25 TiO₂ nanoparticles with improved photocatalytic degradation on Congo red under visible light / H.-x. Guo et al. *Dyes and pigments*. 2012. Vol. 92, no. 3. P. 1278–1284. URL: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.09.004>

189. Photocatalytic degradation of Congo red dye using nickel–titanium dioxide nanoflakes synthesized by *Mukia madrasapatna* leaf extract / K. Indira et al. *Environmental research*. 2021. Vol. 202. P. 111647. URL: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111647>

190. Photocatalytic degradation of Congo red dye using Fe-doped TiO₂ nanocatalysts / I. Mironyuk et al. *Physics and chemistry of solid state*. 2021. Vol. 22, no. 4. P. 697–710. URL: <https://doi.org/10.15330/pcss.22.4.697-710>

191. Sonochemical Synthesis of Mg-TiO₂ nanoparticles for persistent Congo red dye degradation / U. O. Bhagwat et al. *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*. 2017. Vol. 346. P. 559–569. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.06.043>

192. Synthesis and characterization of TiO₂ doped cobalt ferrite nanoparticles via microwave method: investigation of photocatalytic performance of Congo red degradation dye / C. M. Magdalane et al. *Surfaces and interfaces*. 2021. Vol. 25. P. 101296. URL: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101296>

193. Fabrication of Fe-doped TiO₂ nanoparticles and investigation of photocatalytic decolorization of reactive red 198 under visible light irradiation / H. Moradi et al. *Ultrasonics sonochemistry*. 2016. Vol. 32. P. 314–319. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.03.025>

194. Synthesis and characterization of TiO₂ and Fe/TiO₂ nanoparticles and their performance for photocatalytic degradation of 1,2-dichloroethane / W.-C. Hung et al. *Applied surface science*. 2008. Vol. 255, no. 5. P. 2205–2213. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.07.079>

195. Structural, optical properties and photocatalytic activity of Fe³⁺ doped TiO₂ thin films deposited by sol-gel spin coating / D. Komaraiah et al. *Surfaces and interfaces*. 2019. Vol. 17. P. 100368. URL: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.100368>

196. Hydrodynamic cavitation degradation of Rhodamine B assisted by Fe³⁺-doped TiO₂: Mechanisms, geometric and operation parameters / G. Li et al. *Ultrasonics sonochemistry*. 2020. Vol. 60. P. 104806. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104806>

197. Asiltürk M., Sayılkan F., Arpaç E. Effect of Fe³⁺ ion doping to TiO₂ on the photocatalytic degradation of Malachite Green dye under UV and vis-irradiation. *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*. 2009. Vol. 203, no. 1. P. 64–71. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.12.021>

198. Structural and photodegradation behaviors of Fe³⁺-doping TiO₂ thin films prepared by a sol–gel spin coating / H.-J. Lin et al. *Journal of alloys and compounds*. 2014. Vol. 610. P. 478–485. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.053>

199. Preparation and characterization of Fe³⁺-doped TiO₂ on fly ash cenospheres for photocatalytic application / B. Wang et al. *Applied surface science*. 2011. Vol. 257, no. 8. P. 3473–3479. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.050>

200. Preparation of Fe³⁺-doped TiO₂ catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation / T. Tong et al. *Journal of hazardous materials*. 2008. Vol. 155, no. 3. P. 572–579. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.106>

201. Li W., Liu X., Li H. Hydrothermal synthesis of graphene/Fe³⁺-doped TiO₂ nanowire composites with highly enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. *Journal of materials chemistry A*. 2015. Vol. 3, no. 29. P. 15214–15224. URL: <https://doi.org/10.1039/c5ta00763a>

202. Photodegradation of methylene blue by TiO₂-Fe₃O₄-bentonite magnetic nanocomposite / W. Chen et al. *International journal of photoenergy*. 2015. Vol. 2015. P. 1–7. URL: <https://doi.org/10.1155/2015/591428>

203. Efficient solar light-driven degradation of Congo red with novel Cu-loaded Fe₃O₄@TiO₂ nanoparticles / P. Arora et al. *Environmental science and pollution research*. 2017. Vol. 24, no. 24. P. 19546–19560. URL: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9571-7>

204. Danyliuk N. V., Tatarchuk T. R., Shyichuk A. V. Batch microreactor for photocatalytic reactions monitoring. *Physics and chemistry of solid state*. 2020. Vol. 21, no. 2. P. 338–346. URL: <https://doi.org/10.15330/pcss.21.2.338-346>

ДОДАТКИ

Додаток А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті, що індексуються в міжнародних наукометричних базах:

1. **Danyiuk N.V.**, Lapchuk I.V., Kotsyubynsky V.O., Boychuk V.M., Husak V.V. (2023) Effect of Mn^{2+} substitution on catalytic properties of $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ nanoparticles synthesized via co-precipitation method, *Physics and Chemistry of Solid State*, 24(4), 748-760. (Scopus; Q3).

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.24.4.748-760>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85181575815&origin=resultslist>

ISSN: 17294428

2. Tatarchuk T.R., Shyichuk A.V., **Danyiuk N.V.**, Lapchuk I.V., Macyk W. (2024) Water disinfection using hydrogen peroxide with fixed bed hematite catalyst – kinetic and activity studies, *Environmental Science and Pollution Research*, 31, 26592-26605. (Scopus; Q1).

DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-024-32794-0>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85186861041&origin=resultslist>

ISSN: 09441344

3. **Danyiuk N.V.**, Tatarchuk T.R., Kannan K., Shyichuk A.V. (2021) Optimization of TiO_2 -P25 photocatalyst dose and H_2O_2 concentration for advanced photooxidation using the smartphone-based colorimetry, *Water Science & Technology*, 84(2), 469–483. (Scopus; Q2).

DOI: <https://doi.org/10.2166/wst.2021.236>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85111894792&origin=resultslist>

ISSN: 02731223

4. Tatarchuk T.R., **Danyliuk N.V.**, Shyichuk A.V., Macyk W., Naushad Mu. (2021). Photocatalytic degradation of dyes using rutile TiO₂ synthesized by reverse micelle and low temperature methods: real-time monitoring of the degradation kinetics, *Journal of Molecular Liquids*, 342, 117407. (Scopus; Q1).

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117407>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85114491236&origin=resultslist>

ISSN: 01677322

5. Yaemsunthorn K., Tatarchuk T.R., **Danyliuk N.V.**, Shyichuk A.V., Macyk W. (2023). Yellow TiO₂ from titanium peroxo complexes: verification of the visible light activity and a rational enhancement of its photocatalytic efficiency, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(6), 111520. (Scopus; Q1).

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111520>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85178661460&origin=resultslist>

ISSN: 22133437

6. Mironyuk I.F., **Danyliuk N.V.**, Turovska L.V., Mykytyn I.M. (2022). Structural, morphological and photocatalytic properties of TiO₂ obtained by thermolytic decomposition of the [Ti(OH₂)₆]³⁺·3Cl⁻ aquacomplex, *Physics and Chemistry of Solid State*, 23(4), 741-755. (Scopus; Q3).

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.23.4.741-755>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85145556730&origin=resultslist>

ISSN: 17294428

7. Mironyuk I.F., **Danyliuk N.V.**, Turovska L.V., Mykytyn I.M., Kotsyubynsky V.O. (2023). Structural, morphological and photocatalytic properties of nanostructured TiO₂/AgI photocatalyst, *Physics and Chemistry of Solid State*, 24(2), 374-384. (Scopus; Q3).

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.24.2.374-384>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85165160028&origin=resultslist>

ISSN: 17294428

8. Mironyuk I.F., **Danyliuk N.V.**, Tatarchuk T.R., Mykytyn I.M., Kotsyubynsky V.O. (2021). Photocatalytic degradation of Congo red dye using Fe-doped TiO₂ nanocatalysts, *Physics and Chemistry of Solid State*, 22(4), 697-710. (Scopus; Q3).

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.22.4.697-710>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85134612864&origin=resultslist>

ISSN: 17294428

Фахові видання України (Категорія Б):

1. **Данилюк Н.В.**, Заторський Р.А., Шийчук А.О., Татарчук Т.Р. (2021) Експрес-метод колориметричного визначення іонів Fe(III) у воді за допомогою смартфона: RGB-аналіз цифрових зображень, *Наукові нотатки*, 72, 18-22.

DOI: <https://doi.org/10.36910/775.24153966.2021.72.3>

URL: https://eforum.lntu.edu.ua/index.php/naukovi_notatky/article/view/670

2. **Данилюк Н.В.** (2023). Фотокаталітична деградація типових антибіотиків, *Наукові нотатки*, 75, 186-192.

DOI: <https://doi.org/10.36910/775.24153966.2023.75.31>

URL: https://eforum.lntu.edu.ua/index.php/naukovi_notatky/article/view/1186

Патент на корисну модель:

1. Пат. 152724 (Україна). Спосіб отримання гранульованого каталізатора для дезінфекції води / Татарчук Т.Р., **Данилюк Н.В.**, Шийчук О.В.; заявник Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Данилюк Н.В.; № и 2022 02783, заявл. 04.08.2022; опубл. 05.04.2023.

<https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1729748/>

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. **Данилюк Н.В.**, Лапчук І.В. (2024, 15 травня). Дослідження токсичності води, очищеної в протічному реакторі з нерухомим шаром. XXV

Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії», Київ (Україна). С. 79.

URL: <https://conf.chem.knu.ua/arhiv/tezu/2024/all.pdf>

2. **Данилюк Н.В.**, Лапчук І.В., Шийчук О.В., Татарчук Т.Р. (2024, 1 травня). Дезінфекція води в проточному реакторі із гематитним катализатором. *VIII Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», Житомир (Україна). С. 65.*

URL: <http://eprints.zu.edu.ua/39902/1/AZH2024.pdf>

3. **Данилюк Н.В.** (2024, 14-15 березня). Каталітичні властивості наночастинок Mn-заміщеного магнетиту. *I Міжнародна науково-практична інтернет-конференція “Towards a Holistic Understanding: Interdisciplinary Approaches to Tackle Global Challenges and Promotion of Innovative Solutions”, Дніпро (Україна). С. 110.*

URL: <http://www.wayscience.com/wp-content/uploads/2024/03/Conference-Proceedings-March-14-15-2024.pdf>

4. **Данилюк Н.В.**, Татарчук Т.Р. (2023, 22 листопада). Фотокатализатори на основі біополімерів. *III Всеукраїнська інтернет-конференція молодих вчених «Перспективи хімії в сучасному світі», Житомир (Україна). С. 16.*

URL: <http://eprints.zu.edu.ua/38332/>

5. **Данилюк Н.В.** (2023, 10 листопада). Методи отримання та застосування наноструктур типу «ядро-оболонка». *VII Міжнародна науково-практична конференція молодих учених, студентів та аспірантів «Актуальні проблеми розвитку природничих та гуманітарних наук», Луцьк (Україна). С. 170.*

URL: <https://ra.vnu.edu.ua/rada-molodyh-vchenyh/konferentsiya-molodyh-vchenyh/>

6. **Данилюк Н.В.** (2023, 18-19 травня). Фотокаталітичні властивості наноструктурованого фотокатализатора TiO_2/AgI . *Шоста міжнародна*

конференція молодих учених «Харківський природничий форум», Харків (Україна). С. 420.

URL: <https://dspace.hnpu.edu.ua/server/api/core/bitstreams/909ba3b5-ca28-4195-9abc-4892d466753c/content>

7. Данилюк Н.В. (2023, 19 квітня). Фотокаталітичне руйнування антибіотиків: останні досягнення та перспективи. *VII Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи»*, Житомир (Україна). С. 51.

URL: http://eprints.zu.edu.ua/38093/1/azh_2023.pdf

8. Данилюк Н.В., Миронюк І.Ф. (2023, 24-26 квітня). Фотокаталітичні властивості TiO_2 , отриманого термолітичним розкладом аквакомплексу $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+} \cdot 3\text{Cl}^-$. *XV Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2023»*, Харків (Україна). С. 177.

URL: http://chemistry.univer.kharkov.ua/files/-2023_abstracts++.pdf

9. Данилюк Н.В., Татарчук Т.Р. (2023, 22 лютого). Аналіз кінетики фотодеградації барвників на комерційних зразках діоксиду титану з використанням смартфона. *Міжнародна науково-практична конференція «Актуальні проблеми науки, освіти і суспільства: досвід та перспективи»*, Дрогобич (Україна). С. 58.

URL: https://drive.google.com/uc?export=download&confirm=no_antivirus&id=1uxGBLP4Q3YZ7_BX8ai9a4JjllIgE-bFe

10. Данилюк Н.В., Татарчук Т.Р. (2022, 23 листопада). Фотокаталітичне отримання водню. *II Інтернет-конференція молодих вчених «Перспективи хімії в сучасному світі»*, Житомир (Україна). С. 17.

URL: <http://eprints.zu.edu.ua/34718/>

11. Данилюк Н.В., Татарчук Т.Р. (2021, 19-21 травня). Оптимальна концентрація H_2O_2 для процесів глибокого окиснення на фотокаталізаторі TiO_2 . *XXII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії»*, Київ (Україна). С. 57.

URL: <https://conf.chem.knu.ua/arhiv/tezu/2021/all.pdf>



Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, тел. (0342) 75-23-51, факс (0342) 53-15-74
 імейл office@pnu.edu.ua, сайт https://pnu.edu.ua, код ЄДРПОУ 02125266

07.02.2025 № 03.04.29/07

На № _____ від _____

Довідка

про впровадження результатів дисертаційного дослідження
Данилюка Назарія Володимировича на тему
**«Каталітична активність оксидів Феруму та Титану(IV) в очищенні води
 під впливом гідроген пероксиду»**
 представленого на здобуття ступеня доктора філософії
 за спеціальністю 102 Хімія

Матеріали наукового дослідження Данилюка Назарія Володимировича впроваджені та використовуються в освітньому процесі кафедри хімії факультету природничих наук Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Результати роботи використовуються для підготовки лекцій і лабораторних занять із курсу «Фізична хімія» (результати включені в тему «Визначення кінетики фотодеградації барвників за допомогою смартфона» - 4 год лабораторних занять); «Практикум спектрофотометричного аналізу» (результати включені в 24 год лабораторних занять); «Технології очищення води» (результати включені в 16 год лекційних занять).

З огляду на високий науковий рівень дисертації Данилюка Н.В. й актуальність наукової проблематики роботи, стверджуємо про доцільність впровадження його результатів у практику закладів вищої освіти України.

Довідку про апробацію та впровадження результатів дослідження Данилюка Н.В. затверджено на засіданні кафедри хімії (протокол №2 від 31 січня 2025 року).

Перший проректор

Завідувач кафедри
 хімії



Валентина ЯКУБІВ

Іван МИРОНЮК