

УДК 54.057+542.973+544.526.2+535.243.2

ОДНОСТАДИЙНЫЙ ТЕМПЛАТНЫЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ TiO_2

М. А. ЕВСЕЙЧИК¹⁾, С. Е. МАКСИМОВ¹⁾,
Л. С. ХОРОШКО^{1), 2)}, А. В. БАГЛОВ^{1), 2)}, О. В. КОРОЛИК²⁾,
Д. В. ЯКИМЧУК³⁾, О. Н. РУЗИМУРАДОВ⁴⁾, Ш. И. МАМАТКУЛОВ⁵⁾

¹⁾Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, 220013, г. Минск, Беларусь

²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

³⁾Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
ул. П. Бровки, 19, 220072, г. Минск, Беларусь

⁴⁾Туринский политехнический университет в городе Ташкенте,
ул. Кичик Халка Йули, 17, 100095, г. Ташкент, Узбекистан

⁵⁾Институт материаловедения НПО «Физика-Солнце»
Академии наук Республики Узбекистан,
ул. Бодомзор Йули, 2б, 100084, г. Ташкент, Узбекистан

Из суспензий на основе бескислотного золя, образующего диоксид титана (TiO_2), и тиокарбамида в различной концентрации получены тонкопленочные покрытия TiO_2 на монокристаллическом кремнии. Исследованы морфология, фазовый состав и фотокаталитические свойства сформированных пленок. Методом спектроскопии

Образец цитирования:

Евсейчик МА, Максимов СЕ, Хорошко ЛС, Баглов АВ, Королик ОВ, Якимчук ДВ, Рuzимуратов ОН, Маматкулов ШИ. Одностадийный темплатный золь-гель синтез тонкопленочных фотокатализаторов на основе TiO_2 . Журнал Белорусского государственного университета. Физика. 2023;2:58–65. <https://doi.org/10.33581/2520-2243-2023-2-58-65>

For citation:

Yauseichyk MA, Maksimov SE, Khoroshko LS, Baglov AV, Korolik OV, Yakimchuk DV, Ruzimuradov ON, Mamatkulov ShI. One-step template sol-gel synthesis of TiO_2 -based thin-film photocatalysts. Journal of the Belarusian State University. Physics. 2023;2:58–65. Russian. <https://doi.org/10.33581/2520-2243-2023-2-58-65>

Авторы:

Мария Александровна Евсейчик – ассистент кафедры физики факультета компьютерных систем и сетей.

Сергей Евгеньевич Максимов – техник Центра наноэлектроники и новых материалов.

Людмила Сергеевна Хорошко – кандидат физико-математических наук, доцент; доцент кафедры микро- и наноэлектроники факультета радиотехники и электроники¹⁾, ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории энергоэффективных материалов и технологий физического факультета²⁾.

Алексей Викторович Баглов – научный сотрудник Центра наноэлектроники и новых материалов¹⁾, научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории энергоэффективных материалов и технологий физического факультета²⁾.

Ольга Васильевна Королик – кандидат физико-математических наук; заведующий научно-исследовательской лабораторией энергоэффективных материалов и технологий физического факультета.

Дмитрий Владимирович Якимчук – кандидат физико-математических наук, доцент; старший научный сотрудник отдела криогенных исследований.

Олим Нарбекович Рuzимуратов – доктор химических наук; профессор кафедры естественно-математических наук.

Шавкат Исраилович Маматкулов – кандидат физико-математических наук; заведующий лабораторией многофункциональных материалов.

Authors:

Maryia A. Yauseichyk, assistant at the department of physics, faculty of computer systems and networks.

m.yauseichyk@gmail.com

Sergey E. Maksimov, technician at the Center of nanoelectronics and advanced materials.

maksimov914@gmail.com

Liudmila S. Khoroshko, PhD (physics and mathematics), docent; associate professor at the department of micro- and nanoelectronics, faculty of radioengineering and electronics^a, and leading researcher at the laboratory of energy efficient materials and technologies, faculty of physics^b.

l.s.khoroshko@yandex.by

Aleksey V. Baglov, researcher at the Center of nanoelectronics and advanced materials^a and researcher at the laboratory of energy efficient materials and technologies, faculty of physics^b.

baglov@bsu.by

Olga V. Korolik, PhD (physics and mathematics); head of the laboratory of energy efficient materials and technologies, faculty of physics.

olga_zinchuk@tut.by

Dmitry V. Yakimchuk, PhD (physics and mathematics), docent; senior researcher at the department of cryogenic research.

dim2yakim@gmail.com

Olim N. Ruzimuradov, doctor of science (chemistry); professor at the department of natural-mathematical science.

o.ruzimuradov@new.polito.uz

Shavkat I. Mamatkulov, PhD (physics and mathematics); head of the laboratory of multifunctional materials.

sh.mamatkulov@imssolar.uz

комбинационного рассеяния света установлено формирование смеси фаз анатаза и рутила в пленке TiO_2 , причем при повышении температуры отжига структур $\text{TiO}_2 - \text{Si}$ с 550 до 850 °С доля рутила увеличивается. Зарегистрирована фотокаталитическая активность полученных структур в отношении тестового органического загрязнителя – красителя родамина Б. Отмечено, что при облучении водных растворов родамина Б УФ-излучением (длина волны 365 нм) в присутствии созданных пленочных структур на протяжении 60 мин наблюдается обесцвечивание до 48 % красителя относительно его исходной концентрации. Наилучший результат показывает пленка TiO_2 , сформированная из суспензии с максимальной концентрацией тиокарбамида (96 мг/мл) при температуре отжига 850 °С. Обсуждены перспективы использования полученных тонкопленочных покрытий в системах очистки воды от органических загрязнений.

Ключевые слова: золь-гель синтез; темплатный метод; диоксид титана; фотокатализ; рутил; анатаз; тиокарбамид.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф21УЗБГ-002).

ONE-STEP TEMPLATE SOL-GEL SYNTHESIS OF TiO_2 -BASED THIN-FILM PHOTOCATALYSTS

M. A. YAUSEICHYK^a, S. E. MAKSIMOV^a,
L. S. KHOROSHKO^{a,b}, A. V. BAGLOV^{a,b}, O. V. KOROLIK^b,
D. V. YAKIMCHUK^c, O. N. RUZIMURADOV^d, Sh. I. MAMATKULOV^e

^aBelarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
6 P. Broŭki Street, Minsk 220013, Belarus

^bBelarusian State University, 4 Niezalieŭnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^cScientific-Practical Materials Research Centre, National Academy of Sciences of Belarus,
19 P. Broŭki Street, Minsk 220072, Belarus

^dTurin Polytechnic University in Tashkent, 17 Kichik Halqa Yo'li Street, Tashkent 100095, Uzbekistan

^eInstitute of Material Science, SPA «Physics-Sun», Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
2b Bodomzor Yo'li Street, Tashkent 100084, Uzbekistan

Corresponding author: A. V. Baglov (baglov@bsu.by)

Thin-film coatings of TiO_2 on monocrystalline silicon wafers were obtained from suspensions based on acid-free titanium dioxide producing sol and thiocarbamide in various concentrations. The morphology, phase composition and photocatalytic properties of the fabricated films have been investigated. Formation of a mixture of anatase and rutile phases in a TiO_2 film was revealed by the Raman spectroscopy, with the proportion of rutile increasing with an increase in the annealing temperature of the $\text{TiO}_2 - \text{Si}$ structures from 550 to 850 °C. The photocatalytic activity of the obtained structures with respect to the test organic pollutant, the Rhodamine B dye, was established. When aqueous solutions of Rhodamine B are irradiated with UV light (wavelength 365 nm) in the presence of fabricated film structures for 60 min, up to 48 % destruction of the dye is observed relative to its initial concentration. Moreover, the best result is shown by the TiO_2 film formed from a suspension with the maximum concentration of thiocarbamide (96 mg/mL) at annealing temperature of 850 °C. Prospects of the obtained thin-film coatings for the purification of water from organic pollutants are discussed.

Keywords: sol-gel synthesis; template method; titanium dioxide; photocatalysis; rutile; anatase; thiocarbamide.

Acknowledgements. The work was carried with financial support by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project F21UZBG-002).

Введение

Очистка воды от органических загрязнений путем их разложения на безопасные соединения в течение многих лет удерживает интерес исследователей по всему миру. Использование фотокатализаторов (особенно при активации их УФ-излучением) для решения данной задачи имеет ряд преимуществ перед другими методами, среди которых – отсутствие расхода реагентов, высокая эффективность разложения широкого ряда органических соединений, одновременная антибактериальная обработка растворов в отношении санитарно значимых микроорганизмов и т. д. [1–3]. В химической технологии при работе с жидкими и газообразными реагентами обычно используют катализаторы в дисперсном виде, так как

в этом случае в большей степени задействуется поверхность каталитических частиц, что повышает эффективность технологического процесса. Для очистки воды также применяются фотокатализаторы в мелкодисперсной фазе, однако их использование предполагает интенсивное перемешивание (встряхивание) реакционной смеси для обеспечения эффективного контакта поверхности фотокатализатора с молекулами загрязнителя и временные затраты на фильтрацию, центрифугирование и отстаивание очищенной жидкости для последующего удаления частиц. При использовании ультрадисперсных порошков фотокатализаторов, состоящих из наночастиц различного размера, присутствие фотокатализатора обнаруживается в уже очищенной с его помощью воде, что негативно сказывается на ее качестве и отрицательно влияет на состояние окружающей среды [4]. Применение дисперсных материалов для фотокаталитической очистки воздуха также является сложной, а в некоторых случаях и невозможной задачей, требующей дополнительных мер по обеспечению очистки воздуха от частиц фотокатализатора. Данная проблема может быть решена при использовании иммобилизованных на определенной подложке фотокатализаторов, которые позволяют значительно упростить цикл фотокаталитической очистки воды за счет исключения процедуры фильтрации реакционной смеси.

Получение фотокатализаторов в виде объемных (керамических) материалов открывает возможности синтеза сложных композитов, например, твердофазным методом, золь-гель методом, методом спрей-пиролиза и др. В то же время практически все современные методы синтеза, в частности золь-гель метод, делают возможным формирование наноструктурированных композитных пленок с развитой поверхностью. Преимуществами пленочных фотокаталитически активных покрытий на подложках являются их мобильность, простота использования и восстановления (очистки при необходимости) и возможность контроля свойств пленки, в том числе путем выбора материалов для ее синтеза и конфигурации поверхности подложки.

Многообразие физико-химических методов синтеза, использование микро- и наноструктурированных подложек и комбинирование различных материалов в едином цикле синтеза позволяют получать пленочные фотокатализаторы, эффективность разложения тестовых загрязнителей для которых сопоставима с таковой для порошковых материалов [5; 6]. Еще одно важное преимущество иммобилизованных фотокатализаторов – возможность организации как проточной системы очистки воды или воздуха, так и системы с замкнутым циклом [7–9].

Одним из самых активно исследуемых в течение многих десятилетий нетоксичных фотокатализаторов, активируемых УФ-излучением, является диоксид титана (TiO_2). Синтезируемый золь-гель методом на различных подложках, включая кремний, пористый анодный оксид алюминия, стекла и металлические фольги, он демонстрирует высокую фотокаталитическую активность во всех случаях [10; 11]. Преимуществами золь-гель синтеза диоксида титана являются относительная простота лабораторной технологии с возможностью масштабирования, контроль состава конечного материала на этапе синтеза золь, формирование как сплошных, так и островковых покрытий на различных подложках, а также возможность одностадийного синтеза гетероструктур и материалов с высокими значениями удельной поверхности за счет добавления темплатного агента (полимера, органического соединения), который ввиду более низких, чем температура формирования основной фазы, температур горения и испарения формирует в готовых пленках пустоты, полости и макроскопическую зернистую структуру [12–14].

Целью данной работы являются синтез, исследование и анализ фазового состава и фотокаталитических свойств пленок TiO_2 , полученных на подложках монокристаллического кремния из суспензий на основе бескислотного золя, образующего диоксид титана, и тиокарбамида в различной концентрации.

Материалы и методы исследования

Для получения фотокаталитически активных пленок TiO_2 применяли модификацию классического золь-гель синтеза – темплатный золь-гель синтез. В этом варианте предполагается возможность полного термического разложения так называемого жертвенного темплата. В качестве темплатного материала использовали тиокарбамид ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) чистотой 97,5 % (ГОСТ 6344–73), который растворяли в бескислотном золе – предшественнике диоксида титана, полученном на основе этанола, бутанола-1, ацетилацетона, тетраизопропоксида титана ($\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$) чистотой 99,99 % (*Sigma Aldrich*, США) и воды, как подробно описано в работе [6]. Вследствие умеренной растворимости тиокарбамида в воде и спиртах, образующих дисперсионную среду золя-основы, наблюдалась его перекристаллизация при растворении, что в конечном итоге приводило к формированию суспензии. Ее гомогенность обеспечивали путем перемешивания в течение 150 мин со скоростью 850 об/мин на лабораторном встряхивателе ИКА Vortex 4 digital (*IKA-Werke*, Германия) с орбитальной траекторией встряхивания (диаметр орбиты 4,5 мм). Суспензии содержали различное количество темплата (см. таблицу). Пленки формировали на подложках размером 20 × 20 мм, вырезанных из пластин монокристаллического кремния

марки 100 ЭКЭС 0,01(100)-460 (ТУ РБ 200181967.026–2002), окунанием в 1 мл суспензии. После извлечения образец сушили на воздухе при температуре 60 °С. Затем процедуру повторяли еще один раз, формируя таким образом двухслойное покрытие ксерогеля с включением темплата. Далее подложки с нанесенными пленками отжигали на воздухе при температуре 550 и 850 °С в течение 60 мин (см. таблицу).

Маркировка и описание образцов
Marking and description of samples

Маркировка образца	Содержание тиокарбамида в суспензии, г/мл	Температура отжига, °С
1	0,012	550
2	0,048	
3	0,096	
4	0,012	850
5	0,048	
6	0,096	

Исследование фазового состава пленок TiO_2 проводили методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), что обусловлено малой толщиной формируемого покрытия и ожидаемым интенсивным сигналом от монокристаллического кремния при исследовании стандартным методом дифракции рентгеновских лучей. Спектры КРС регистрировали при комнатной температуре с помощью конфокального спектрометра Nanofinder High End (*LOTIS III*, Беларусь – Япония). Для возбуждения сигнала использовали твердотельный лазер (длина волны 532 нм, мощность 20 мВт). Излучение лазера фокусировали на поверхности образца объективом с увеличением $\times 100$ (числовая апертура 0,95), что определяло размер области возбуждения ~ 1 мкм в диаметре. Мощность лазерного излучения, как правило, ослабляли до 2 мВт во избежание теплового повреждения образца. Отраженный свет диспергировался дифракционной решеткой, содержащей 600 штрихов на 1 мм, что позволяло получать спектральное разрешение не хуже 3 см^{-1} . Поляризатор в канале регистрации не устанавливали. Спектральную калибровку осуществляли по линиям излучения газоразрядной лампы, обеспечиваемая точность была не хуже 3 см^{-1} . Время накопления сигнала составляло 10 с. В качестве фотоприемника использовали охлаждаемую кремниевую ССD-матрицу. Режим возбуждения выбирали исходя из необходимости нивелирования люминесцентного сигнала присутствующих в пленках углеродных остатков, обусловленных разложением темплата.

Исследование фотокаталитической активности сформированных пленок TiO_2 проводили в отношении тестового органического загрязнителя – красителя родамина Б (в водном растворе с исходной концентрацией 10 мг/л). Экспонирование раствора с образцами TiO_2 – Si осуществляли излучением ртутной УФ-лампы (длина волны 365 нм, мощность 8 Вт). Перед экспонированием образцы 30 мин выдерживали в темноте до установления адсорбционного равновесия. Процент разложения красителя оценивали по изменению интенсивности максимума поглощения красителя в растворе по сравнению с таковой в исходном растворе. Спектры пропускания регистрировали при комнатной температуре в диапазоне длин волн 400–700 нм с шагом сканирования 1 нм на спектрофотометре Proscan MC 122 (*SOL Instruments*, Беларусь).

Результаты и их обсуждение

Пленки TiO_2 , сформированные на монокристаллическом кремнии, характеризуются развитой текстурой поверхности с квазиравномерной макрозернистостью и типичным размером однородных областей (до 50 мкм) (рис. 1). Такой островковый характер покрытия является отличительной чертой темплатного синтеза, он особенно актуален для фотокаталитических покрытий, так как значительно влияет на микроциркуляцию жидкости и повышает эффективность очистки [15]. Формирование подобной морфологии пленок может быть связано со слабой растворимостью прекурсора – тиокарбамида – в растворителях, используемых в золе, а также его стабильностью, что тем не менее не препятствует хорошей смачиваемости и получению визуально однородных пленкообразующих дисперсий.

Спектры КРС синтезированных пленок TiO_2 , нормированные по самому интенсивному пику, приведены на рис. 2 (маркировка образцов соответствует таблице). Для всех образцов наблюдается характерный набор пиков, подтверждающих формирование фаз анатаза и рутила в пленках (обозначены как А и R соответственно), однако ввиду близкого расположения основных линий анатаза и рутила ($145,6$ и $143,9 \text{ см}^{-1}$ соответственно) идентификация основного пика (обозначен как А/Р*) представляется затруднительной из-за недостаточной разрешающей способности прибора в выбранной для исследования

конфигурации [16]. Тем не менее наличие пиков 446,1 и 610,1 см^{-1} позволяет надежно идентифицировать образование фазы рутила, а рост интенсивности указанных пиков свидетельствует об ожидаемом увеличении процента его содержания в пленке TiO_2 после отжига при температуре 850 °С. Косвенно это подтверждается уменьшением интенсивности пика $\sim 145 \text{ см}^{-1}$, так как эта линия ярко выражена для анатаза и в значительно меньшей степени – для рутила [16].

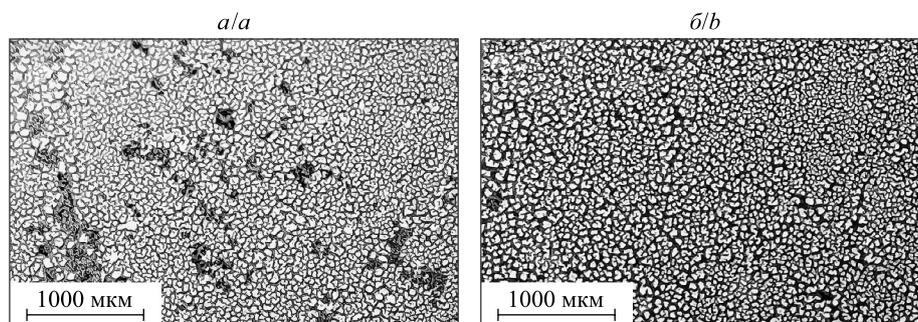


Рис. 1. Поверхности пленок на образцах 3 и 6, сформированных из суспензий с максимальной концентрацией тиокарбамида

Fig. 1. Images of the surfaces of samples 3 and 6 formed from suspensions with a highest concentration of thioicarbamide

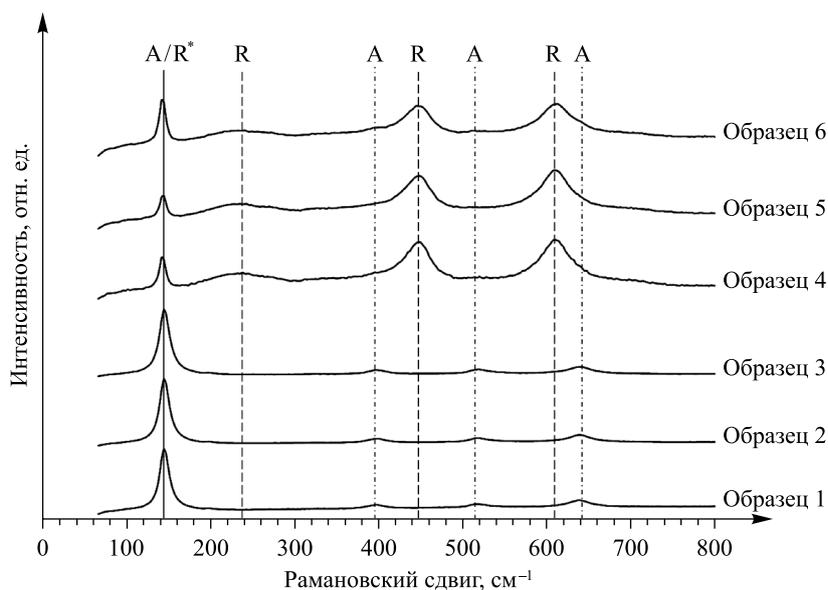


Рис. 2. Спектры КРС пленок TiO_2 на монокристаллическом кремнии после отжига при температуре 550 °С (образцы 1–3) и 850 °С (образцы 4–6)

Fig. 2. Raman spectra of TiO_2 films on monocrystalline silicon after annealing at temperature of 550 °С (samples 1–3) and 850 °С (samples 4–6)

Обобщая анализ спектров КРС, можно утверждать, что при температуре отжига 550 °С вне зависимости от концентрации темплата формируется покрытие, состоящее преимущественно из анатаза с небольшой примесью рутила, а повышение температуры отжига до 850 °С приводит к значительному росту концентрации рутила в пленке.

Идентификацию углеродной фазы в рамках данного эксперимента не проводили, поскольку физико-химические процессы термического разложения тиокарбамида предполагают его полное разрушение, а получаемый из него пиролизическим разложением графитоподобный нитрид углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) начинает ускоренно разлагаться уже при температуре 560 °С вплоть до полной деструкции при температуре 750–760 °С [17]. Во всех зарегистрированных спектрах КРС для отожженных при температуре 550 °С образцов характерные для $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (включая разупорядоченный $g\text{-C}_3\text{N}_4$) линии не выявлены [18]. Отсутствие сигнала графитоподобного нитрида углерода требует дополнительных исследований химических превращений в системе $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 - \text{TiO}_2$ для установления возможного катализирующего влияния фазы анатаза на разрушение $g\text{-C}_3\text{N}_4$ при температуре выше 450 °С.

Исследование фотокаталитической деструкции органического красителя родамина Б в водном растворе при экспонировании УФ-излучением в присутствии образцов $\text{TiO}_2 - \text{Si}$ показывает эффективность разложения, сопоставимую с таковой для тонкопленочных образцов, полученных из тех же золей без модификации, а также гетероструктур $\text{TiO}_2 - g\text{-C}_3\text{N}_4$ [19].

Для пленок TiO_2 , синтезированных при температуре отжига 550°C , характерна более активная темновая адсорбция (рис. 3, а), при этом после деструкции сорбированного красителя разложение замедляется. Для пленок TiO_2 , синтезированных при температуре отжига 850°C , темновая адсорбция выражена меньше, но разложение идет лучше благодаря образованию смеси фаз, в том числе за счет более активной абсорбции УФ-излучения рутилом. Дополнительным фактором повышения эффективности разложения красителя является выраженная гидрофобность рутила, которая придает поверхности материала свойства самоочистки, что для водных растворов выражается в повышении процента разложения красителя и наблюдаемом изменении характера кривой фотокаталитической деструкции [20; 21]. Стоит отметить, что для всех пленок зафиксировано повышение фотокаталитической активности при увеличении концентрации тиокарбамида, причем для пленок, синтезированных при температуре 850°C , данная зависимость выражена сильнее. Авторы полагают, что это может быть связано с формированием развитой поверхности пленки TiO_2 в процессе удаления газообразных продуктов термической декомпозиции тиокарбамида из ксерогеля в процессе отжига. Косвенно это подтверждает анализ темновой адсорбции: увеличение концентрации тиокарбамида в ксерогелях с последующим отжигом при температуре 850°C приводит к увеличению темновой адсорбции красителя. В случае отжига при температуре 550°C наблюдается обратная ситуация, которая может быть объяснена меньшей скоростью газоотделения и, соответственно, менее развитой поверхностью.

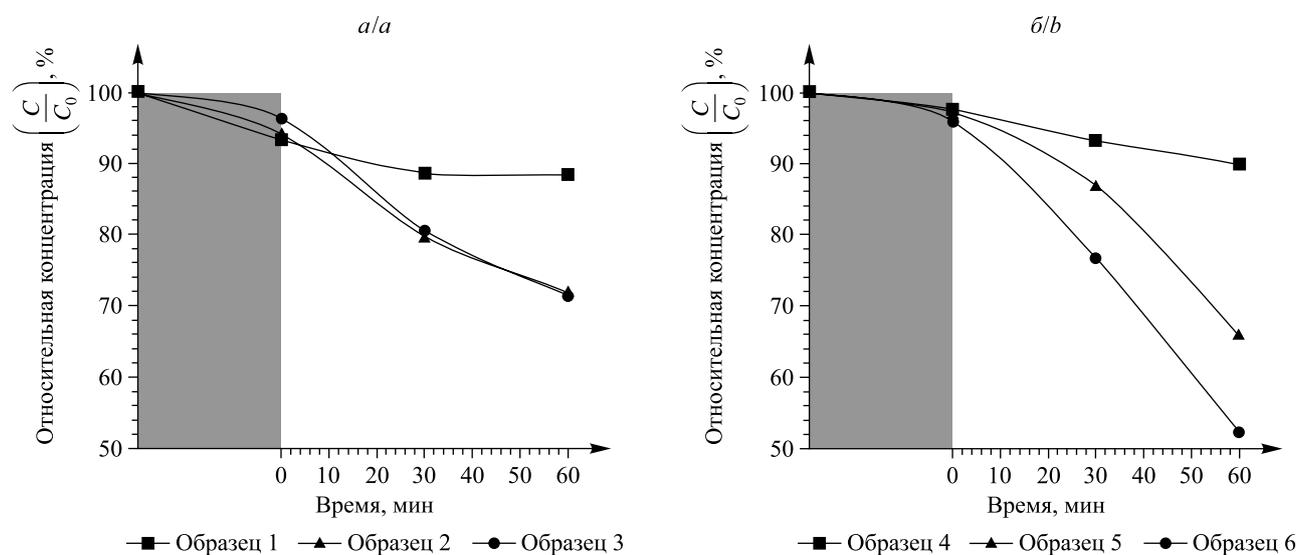


Рис. 3. Кинетика разложения родамина Б в водном растворе при экспонировании УФ-излучением (длина волны 365 нм) в присутствии образцов $\text{TiO}_2 - \text{Si}$, сформированных отжигом при температуре 550°C (а) и 850°C (б).

Область темновой выдержки (30 мин) отмечена серой заливкой

Fig. 3. Kinetic of photocatalytic destruction of Rhodamine B in the aqueous solution under the UV irradiation (wavelength 365 nm) in the presence of the $\text{TiO}_2 - \text{Si}$ samples fabricated by annealing at temperature of 550°C (a) and 850°C (b). The dark exposure area (30 min) is marked with a gray fill

Заключение

Из суспензий на основе бескислотного золя – предшественника TiO_2 и тиокарбамида, используемого в качестве агента для темплатного синтеза, получены пленочные фотокатализаторы на монокристаллическом кремнии, обладающие развитым макроскопическим рельефом поверхности. Как показал анализ спектров КРС, повышение температуры отжига ксерогелей TiO_2 с 550 до 850°C способствует увеличению содержания фазы рутила в готовых пленках, а также понижению температуры деструкции образующегося в системе $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 - \text{TiO}_2$ графитоподобного нитрида углерода, что может быть связано с каталитическим эффектом присутствующего анатаза. Все полученные структуры $\text{TiO}_2 - \text{Si}$ демонстрируют фотокаталитическую активность в отношении тестового органического загрязнителя – красителя

родамина Б (в водном растворе при активации УФ-излучением). При увеличении количества тиокарбамида в суспензии для пленок, отожженных при температуре 550 °С, наблюдается рост фотокаталитической активности, однако дальнейшее повышение эффективности разложения тестового загрязнителя достигается с увеличением температуры отжига до 850 °С. При этом высокотемпературная обработка также снижает на 5 % темновую адсорбцию для пленок, полученных из суспензий с одинаковым содержанием тиокарбамида. Максимальная деструкция красителя (48 %) отмечена в присутствии пленки, полученной из суспензии с содержанием тиокарбамида 0,096 г/мл, после отжига при температуре 850 °С, что обусловлено как формированием развитого рельефа за счет сжигания темплата, так и оптимальным для данных условий соотношением фаз анатаза и рутила в пленке TiO₂. Представленные результаты показывают перспективность развития технологий темплатного синтеза для получения эффективных тонкопленочных фотокатализаторов. Использование исследованных тонких пленок перспективно в системах фотокаталитической очистки воды и воздуха от органических загрязнений и патогенных микроорганизмов.

Библиографические ссылки

1. Tekin D, Birhan D, Kiziltas H. Thermal, photocatalytic, and antibacterial properties of calcinated nano-TiO₂/polymer composites. *Materials Chemistry and Physics*. 2020;251:123067. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123067.
2. Pant B, Park M, Park S-J. Recent advances in TiO₂ films prepared by sol-gel methods for photocatalytic degradation of organic pollutants and antibacterial activities. *Coatings*. 2019;9(10):613. DOI: 10.3390/coatings9100613.
3. Qi Kezhen, Cheng Bei, Yu Jianguo, Ho Wingkei. Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;727:792–820. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.08.142.
4. Oliveira HA, Azevedo A, Rubio J. Removal of flocculated TiO₂ nanoparticles by settling or dissolved air flotation. *Environmental Technology*. 2021;42(7):1001–1012. DOI: 10.1080/09593330.2019.1650123.
5. Khoroshko L, Borisenko V, Baltrukovich P, Nurmonov S, Ruzimuradov O. One-step sol-gel fabrication of TiO₂/(CuO + Cu₂O) photocatalysts. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2022:1–5. DOI: 10.1007/s10971-022-05906-w.
6. Баглов АВ, Шевцова ТА, Хорошко ЛС, Дудчик НВ, Дроздова ЕВ, Борисенко ВЕ. Формирование иммобилизованного наноструктурированного диоксида титана, обладающего антибактериальными свойствами. *Доклады Национальной академии наук Беларуси*. 2019;63(2):157–163. DOI: 10.29235/1561-8323-2019-63-2-157-163.
7. Kang Wenda, Chen Shuo, Yu Hongtao, Xu Tengyao, Wu Shuai, Wang Xiaoting, et al. Photocatalytic ozonation of organic pollutants in wastewater using a flowing through reactor. *Journal of Hazardous Materials*. 2021;405:124277. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124277.
8. Баглов АВ, Радионов АА, Чубенко ЕБ, Зайцев ВА, Борисенко ВЕ. Установка для фотокаталитической очистки воды от органических загрязнений в проточном реакторе. *Доклады БГУИР*. 2018;4:45–50.
9. Ray AK. Photocatalytic reactor configurations for water purification: experimentation and modeling. *Advances in Chemical Engineering*. 2009;36:145–184. DOI: 10.1016/S0065-2377(09)00405-0.
10. Linnik O, Smirnova N, Zhukovskiy M, Orekhovskaya T, Asharif A, Borisenko V, et al. Influence of support nature on photocatalytic activity of TiO₂ film. *Advanced Science, Engineering and Medicine*. 2013;5(4):371–376. DOI: 10.1166/asem.2013.1289.
11. Gaponenko NV, Kortov VS, Smirnova NP, Orekhovskaya TI, Nikolaenko IA, Pustovarov VA, et al. Sol-gel derived structures for optical design and photocatalytic application. *Microelectronic Engineering*. 2012;90:131–137. DOI: 10.1016/j.mee.2011.04.002.
12. Linnik OP, Zhukovskiy MA, Starukh GN, Smirnova NP, Gaponenko NV, Asharif AM, et al. Photocatalytic destruction of tetracycline hydrochloride on the surface of titanium dioxide films modified by gold nanoparticles. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2015;81(6):990–995. DOI: 10.1007/s10812-015-0040-0.
13. Ovodok E, Maltanova H, Poznyak S, Ivanovskaya M, Kudlash A, Scharnagl N, et al. Sol-gel template synthesis of mesoporous carbon-doped TiO₂ with photocatalytic activity under visible light. *Materials Today: Proceedings*. 2018;5(9, part 2):17422–17430. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.06.044.
14. Lalliansanga, Tiwari D, Lee S-M, Kim D-J. Photocatalytic degradation of amoxicillin and tetracycline by template synthesized nano-structured Ce³⁺@TiO₂ thin film catalyst. *Environmental Research*. 2022;210:112914. DOI: 10.1016/j.envres.2022.112914.
15. Баглов АВ, Хорошко ЛС, Яцкевич ПА. Оптимизация конфигурации двухмасштабных оксидных структур для фотокаталитических приложений. *Доклады БГУИР*. 2020;18(3):42–48. DOI: 10.35596/1729-7648-2020-18-3-42-48.
16. Li J-G, Ishigaki T, Sun X. Anatase, brookite, and rutile nanocrystals via redox reactions under mild hydrothermal conditions: phase-selective synthesis and physicochemical properties. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007;111(13):4969–4976. DOI: 10.1021/jp0673258.
17. Chubenko EB, Baglov AV, Gnit'ko AA, Maksimov SE, Borisenko VE, Kulak AI, et al. Structural and phase transformations in the thiourea/zinc acetate system. *Inorganic Materials*. 2022;58(2):117–123. DOI: 10.1134/S0020168522020054.
18. Wang Hui, Zhang Xiaodong, Xie Junfeng, Zhang Jiajia, Ma Piao, Pan Bica, et al. Structural distortion in graphitic-C₃N₄ realizing an efficient photoreactivity. *Nanoscale*. 2015;7(12):5152–5156. DOI: 10.1039/C4NR07645A.
19. Евсейчик МА, Максимов СЕ, Хорошко ЛС, Королик ОВ, Якимчук ДВ. Синтез и свойства тонкопленочных гетероструктур TiO₂/g-C₃N₄ [CD-ROM]. Федосюк ВМ, редактор. *Актуальные проблемы физики твердого тела. Сборник докладов X Международной научной конференции; 22–26 мая 2023 г.; Минск, Беларусь = Actual problems of solid state physics. Proceedings book of the X International scientific conference; 2023 May 22–26; Minsk, Belarus*. Минск: А. Н. Варахсин; 2023. с. 638–641. 1 CD-ROM: 4 3/4 in.
20. Banerjee S, Dionysiou DD, Pillai SC. Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015;176–177:396–428. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.03.058.
21. Shamsudin S, Ahmad MK, Aziz AN, Fakhriah R, Mohamad F, Ahmad N, et al. Hydrophobic rutile phase TiO₂ nanostructure and its properties for self-cleaning application. *AIP Conference Proceedings*. 2017;1883:020030. DOI: 10.1063/1.5002048.

References

1. Tekin D, Birhan D, Kiziltas H. Thermal, photocatalytic, and antibacterial properties of calcinated nano-TiO₂/polymer composites. *Materials Chemistry and Physics*. 2020;251:123067. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123067.
2. Pant B, Park M, Park S-J. Recent advances in TiO₂ films prepared by sol-gel methods for photocatalytic degradation of organic pollutants and antibacterial activities. *Coatings*. 2019;9(10):613. DOI: 10.3390/coatings9100613.
3. Qi Kezhen, Cheng Bei, Yu Jiaguo, Ho Wingkei. Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;727:792–820. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.08.142.
4. Oliveira HA, Azevedo A, Rubio J. Removal of flocculated TiO₂ nanoparticles by settling or dissolved air flotation. *Environmental Technology*. 2021;42(7):1001–1012. DOI: 10.1080/09593330.2019.1650123.
5. Khoroshko L, Borisenko V, Baltrukovich P, Nurmonov S, Ruzimuradov O. One-step sol-gel fabrication of TiO₂/(CuO + Cu₂O) photocatalysts. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2022:1–5. DOI: 10.1007/s10971-022-05906-w.
6. Baglov AV, Shevtsova TA, Khoroshko LS, Dudchik NV, Drozdova AV, Borisenko VE. Forming immobilized nanostructured titanium dioxide having antibacterial properties. *Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*. 2019;63(2):157–163. Russian. DOI: 10.29235/1561-8323-2019-63-2-157-163.
7. Kang Wenda, Chen Shuo, Yu Hongtao, Xu Tengyao, Wu Shuai, Wang Xiaoting, et al. Photocatalytic ozonation of organic pollutants in wastewater using a flowing through reactor. *Journal of Hazardous Materials*. 2021;405:124277. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124277.
8. Baglov AV, Radionov AA, Chubenko EB, Zaycev VA, Borisenko VE. Installation for photocatalytic water purification from organic pollution in the flow reactor. *Doklady BGUIR*. 2018;4:45–50. Russian.
9. Ray AK. Photocatalytic reactor configurations for water purification: experimentation and modeling. *Advances in Chemical Engineering*. 2009;36:145–184. DOI: 10.1016/S0065-2377(09)00405-0.
10. Linnik O, Smirnova N, Zhukovskiy M, Orekhovskaya T, Asharif A, Borisenko V, et al. Influence of support nature on photocatalytic activity of TiO₂ film. *Advanced Science, Engineering and Medicine*. 2013;5(4):371–376. DOI: 10.1166/asem.2013.1289.
11. Gaponenko NV, Kortov VS, Smirnova NP, Orekhovskaya TI, Nikolaenko IA, Pustovarov VA, et al. Sol-gel derived structures for optical design and photocatalytic application. *Microelectronic Engineering*. 2012;90:131–137. DOI: 10.1016/j.mee.2011.04.002.
12. Linnik OP, Zhukovskiy MA, Starukh GN, Smirnova NP, Gaponenko NV, Asharif AM, et al. Photocatalytic destruction of tetracycline hydrochloride on the surface of titanium dioxide films modified by gold nanoparticles. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2015;81(6):990–995. DOI: 10.1007/s10812-015-0040-0.
13. Ovodok E, Maltanova H, Poznyak S, Ivanovskaya M, Kudlash A, Scharnagl N, et al. Sol-gel template synthesis of mesoporous carbon-doped TiO₂ with photocatalytic activity under visible light. *Materials Today: Proceedings*. 2018;5(9, part 2):17422–17430. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.06.044.
14. Lalliansanga, Tiwari D, Lee S-M, Kim D-J. Photocatalytic degradation of amoxicillin and tetracycline by template synthesized nano-structured Ce³⁺@TiO₂ thin film catalyst. *Environmental Research*. 2022;210:112914. DOI: 10.1016/j.envres.2022.112914.
15. Baglov AV, Khoroshko LS, Yatskevich PA. Optimization of two-scale oxide structure configuration for photocatalytic applications. *Doklady BGUIR*. 2020;18(3):42–48. Russian. DOI: 10.35596/1729-7648-2020-18-3-42-48.
16. Li J-G, Ishigaki T, Sun X. Anatase, brookite, and rutile nanocrystals via redox reactions under mild hydrothermal conditions: phase-selective synthesis and physicochemical properties. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007;111(13):4969–4976. DOI: 10.1021/jp0673258.
17. Chubenko EB, Baglov AV, Gnit'ko AA, Maksimov SE, Borisenko VE, Kulak AI, et al. Structural and phase transformations in the thiourea/zinc acetate system. *Inorganic Materials*. 2022;58(2):117–123. DOI: 10.1134/S0020168522020054.
18. Wang Hui, Zhang Xiaodong, Xie Junfeng, Zhang Jiajia, Ma Piao, Pan Bica, et al. Structural distortion in graphitic-C₃N₄ realizing an efficient photoreactivity. *Nanoscale*. 2015;7(12):5152–5156. DOI: 10.1039/C4NR07645A.
19. Yauseichyk MA, Maksimov SE, Khoroshko LS, Korolik OV, Yakimchuk DV. Synthesis and properties of thin-film TiO₂/g-C₃N₄ heterostructures [CD-ROM]. Fedosyuk VM, editor. *Actual problems of solid state physics. Proceedings book of the X International scientific conference; 2023 May 22–26; Minsk, Belarus*. Minsk: A. N. Varaksin; 2023. p. 638–641. 1 CD-ROM: 4 3/4 in. Russian.
20. Banerjee S, Dionysiou DD, Pillai SC. Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015;176–177:396–428. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.03.058.
21. Shamsudin S, Ahmad MK, Aziz AN, Fakhriah R, Mohamad F, Ahmad N, et al. Hydrophobic rutile phase TiO₂ nanostructure and its properties for self-cleaning application. *AIP Conference Proceedings*. 2017;1883:020030. DOI: 10.1063/1.5002048.

Получена 13.05.2023 / исправлена 14.05.2023 / принята 15.05.2023.
Received 13.05.2023 / revised 14.05.2023 / accepted 15.05.2023.