

**FACTORS IN THE STUDY
OF PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF NANOMATERIALS***Andrey Sergeyevich Gerasimov*

Institute of Electrophysics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 106 Amundsen st., 620016 Yekaterinburg, Russia
andrey45a@gmail.com

ABSTRACT

The paper presents an analysis of various factors that influence the determination of photocatalytic activity in nanomaterials. It discusses the use of different calculation methods, pollutants, and radiation sources, as well as differences in the form and concentration of nanomaterials, which makes it difficult to compare the results of different studies. On the basis of the analysis optimal measurement conditions were identified. A methodology has been developed to address potential problems that may occur during each stage of the experiment. One of the advantages of proposal approach is the ability to adjust experimental parameters for specific nanomaterials while maintaining the quality of the research. Additionally, it allows for a direct assessment of how modifications to nanomaterials affect their activity.

KEYWORDS

Photocatalysis; nanomaterials; photodegradation rate.

**ФАКТОРЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАНОМАТЕРИАЛОВ***Андрей Сергеевич Герасимов*

Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук, Россия, 620016 Екатеринбург, ул. Амундсена, 106
andrey45a@gmail.com

АННОТАЦИЯ

В работе представлен анализ различных факторов, оказывающих влияние на определение фотокаталитической активности наноматериалов. Использование различных методик расчета, имитаторов загрязнителей, источников излучения, наряду с отличиями в виде наноматериалов и используемых концентраций, не позволяет проводить достоверные сравнения рассматриваемых объектов. На основании проведенного анализа определены наиболее оптимальные условия проведения измерений. Разработана методика, позволяющая учесть возможные проблемы, которые могут возникнуть на каждом из этапов эксперимента. Преимуществами предлагаемой

методики является возможность изменять параметры эксперимента под определенные наноматериалы без потери качества исследования, а также прямое отражение влияния модификации наноматериалов на проявляемую активность.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Фотокатализ; наноматериалы; скорость фотодегradации.

Введение

Фотокатализ – процесс ускорения химических реакций под воздействием электромагнитного излучения с помощью специального вещества, фотокатализатора (ФК) [1–3]. ФК поглощает световую энергию фотонов, активируется и запускает нужные превращения, не расходуясь в процессе, а возвращаясь в исходное состояние после каждого цикла. Фотокатализ основан на фотоиндуцированном образовании свободных носителей заряда – электронов и дырок. Эти носители заряда затем участвуют в генерации химически активных соединений, таких как активные формы кислорода и гидроксильные группы. Для этого требуется, чтобы энергия фотонов оптического излучения была достаточной для преодоления запрещенной зоны полупроводникового ФК. Поэтому в основном для фотокатализа используют ультрафиолетовое излучение (10–400 нм) с энергией превышающей значение ширины запрещенной зоны ФК.

Свободные носители заряда подвижны и могут перемещаться внутри ФК. Часть из них рекомбинирует между собой, а часть выходит на поверхность ФК. При взаимодействии радикалов, образовавшихся в результате рекомбинации или выхода на поверхность, с органическими соединениями, последние разлагаются с образованием углекислого газа и воды. Технологии на основе фотокатализа применяются для разложения загрязнителей, очистки воздуха и воды, для создания самоочищающихся поверхностей, а также для производства экологически чистого топлива [4–7].

Преимущества технологий на основе фотокатализа по сравнению с аналогичными

заключаются в возможности проводить реакции в мягких условиях (комнатная температура), а также использовать солнечную энергию для инициирования реакций, что делает процесс безопасным и энергоэффективным. К тому же органические загрязнители полностью разрушаются в процессе фотокатализа, что убирает необходимость в этапе замены и/или утилизации фильтров и абсорбентов. Отдельно стоит отметить высокую экологичность процесса – такие реакции не производят отходов или вредных веществ, используют возобновляемую энергию.

Исходя из физических принципов фотокатализа подбор ФК является ключевым аспектом в эффективности технологий на его основе. Ряд работ показывает наличие значительных преимуществ наноматериалов (НМ) перед объемными катализаторами [8–10]. Фотокаталитические реакции происходят только на поверхности ФК, где образовавшиеся электроны и дырки катализатора имеют возможность вступать в окислительно-восстановительные преобразования или захватываться поверхностными дефектами. НМ обладают большой удельной поверхностью, что позволяет увеличить количество реакций при том же количестве материала. Что касается мезопористых НМ, отдельно необходимо учитывать эффективность адсорбции/десорбции субстрата, что также влияет на эффективность фотокатализа. К тому же активная поверхность НМ обычно неоднородна, содержит разные типы активных центров, а сложно построенные органические молекулы могут по-разному ориентироваться на одних и тех же типах активных центров.

Исследованию фотокаталитической активности (ФКА) наноматериалов посвящено

множество работ, которые позволили выявить определенные механизмы, влияющие на ФКА НМ. В частности, эффекты допирования [11, 12], отжига [13–16], морфологических особенностей [15–17] и т.д.

Однако в большинстве случаев подходы к исследованию ФКА различаются. Использование разных по свойствам модельных загрязнителей, излучения различной мощности и спектров, варьирование концентрации НМ и загрязнителей не позволяет качественно и/или количественно сравнить полученные результаты между различными исследованиями. Данная работа представляет попытку рассмотрения и сравнения различных методических элементов экспериментов по исследованию ФКА. Показаны отличительные особенности методов, анализ различий использования загрязнителей, источников излучения, методов оценки ФКА. На основании рассмотренных данных создана методика стандартизированного эксперимента, которая позволит наиболее эффективно подойти к изучению ФКА НМ, а также проводить сравнения полученных данных для различных НМ. В отличие от классических способов оценки ФКА представленная методика предлагает проводить учет параметров источника излучения и седиментации образцов, нормирование на молярную массу фотокатализатора, а также одновременное облучение исследуемых и контрольных образцов.

1. Методика расчета ФКА НМ

Исследование ФКА изучаемых образцов заключается в расчете скорости фоторазложения v модельного загрязнителя и определения коэффициентов фотодеградации ФК. Кинетические модели, которые преобразуются в уравнения, используемые для количественной интерпретации результатов экспериментов, зависят от выбранной реакторной системы. Выделяют два типа систем: закрытый реактор и реактор проточного типа [18].

Реактор проточного типа работает с непрерывным потоком реагентов постоянной концентрации, что позволяет измерять постоянную конверсии η в установившемся режиме. Скорость реакции определяется по формуле:

$$v = C_0 \times \eta \times F = k \times C, \quad (1)$$

где F – поток, поступающий в реактор; C – концентрация загрязнителя в системе. Подобные системы с циркулирующим псевдооживленным слоем в основном используются для оценки реакций между газами и твердыми веществами. Реализация условий стабильной работы проточного реактора характеризуется значительными трудностями, вследствие чего предпочтение отдается реакторам закрытого типа.

В закрытом реакторе реакция начинается с момента воздействия направленного излучения. При этом в качестве объекта исследования обычно выступает специально приготовленная суспензия или раствор, содержащая носитель (например, вода), ФК и загрязнитель. Снижение концентрации органического загрязнителя в суспензии можно оценить спектрофотометрическим методом. Его концентрация пропорциональна оптической плотности (ОП) на длине волны в пике поглощения, которая определяется химическим составом выбранного загрязнителя. При проведении измерений на спектрофотометре через определенные промежутки времени, значения ОП будут постепенно снижаться в зависимости от эффективности каталитического процесса и в конечном итоге достигнут уровня образца, изначально не содержащего загрязняющее вещество. Таким образом можно оценить время полного разложения загрязнителя, однако у данного способа есть ряд ограничений, связанных с большим временем фоторазложения низкоэффективных ФК. В общем случае скорость обесцвечивания загрязнителя характеризуется уравнением кинетики первого порядка [19]:

$$v = \frac{dC}{dt} = k \times C. \quad (2)$$

Отсюда можно получить следующую формулу для нахождения коэффициентов k :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C(t)}\right) = k \times t. \quad (3)$$

Построив график в координатах отрицательного логарифма относительной ОП в зависимости от времени воздействия излучения, можно определить коэффициенты фотодегradации.

Скорость реакции зависит от концентрации реагентов и ФК, которые в реакторе распределены однородно. Выбор экспериментальных значений концентраций этих веществ обуславливается методами оценки скорости фоторазложения. В случае спектрофотометрического метода определяющее значение имеют технические характеристики прибора, а именно предел измерения ОП, которая обычно лежит в пределах от 0 до 3. Концентрации ФК и загрязнителя необходимо подобрать таким образом, чтобы ОП получившегося образца не превышала предел измерения спектрофотометра. Сравнение измеренных коэффициентов фотодегradации с контрольным образцом, не содержащим ФК, позволяет не учитывать влияния концентрации загрязнителя на скорость реакции. Что касается определения влияния концентрации ФК, при обработке результатов эксперимента рассчитывается его молярная концентрация по формуле:

$$C_M = \frac{m}{M \times V}, \quad (4)$$

где m – масса НМ в суспензии; M – молярная масса вещества; V – объем кюветы. Это позволяет нормировать степень проявляемой активности на единицу вещества ФК вне зависимости от его состава. Для НМ в виде пленок оценивается площадь активной поверхности.

Исходя из условий проведения эксперимента и получения данных, валидация результатов измерения скорости фоторазло-

жения обеспечивается метрологическими характеристиками используемого оборудования. На основании результатов измерения коэффициентов фотодегradации, изменение скорости реакции при использовании ФК менее чем на 10% свидетельствует об отсутствии ФКА НМ. Замедление реакции говорит о фотопротекторных свойствах, ускорение фоторазложения более чем в 2 раза классифицируется как умеренная ФКА, более чем в 5 раз – как значительная.

На основании вышесказанного можно заключить, что в предложенной системе проведения эксперимента степень ускорения реакции фотодегradации для каждого НМ определяется независимо от выбранного красителя и источника излучения и позволяет проводить сравнения эффективности различных ФК.

2. Выбор фотокатализатора

Различия в физико-химических свойствах различных соединений выражаются в виде определенных преимуществ и недостатков в процессе фотокатализа. Что касается НМ, их свойства зачастую могут также различаться в зависимости от вида (частицы, пленки, трубки), способа синтеза или проведенной обработки. Ниже приведены основные классы материалов, используемых для фотокатализа.

Наибольшее распространение получили ФК на основе оксидов металлов. Традиционно стандартным соединением выступает оксид титана TiO_2 . Его высокая химическая стабильность, устойчивость к фотокоррозии, нетоксичность и относительно низкая стоимость, послужили причиной большого внимания к этому материалу [6, 20]. Однако ширина запрещенной зоны TiO_2 (~3,2 эВ для анатаза) ограничивает его активность в диапазоне солнечного спектра (~5% от общего потока) [8, 21]. Высокая эффективность для деградации многих органических красителей, часто сопоставимая с TiO_2 , обнаруживается у оксида цинка ZnO . Промышленное

использование ZnO затруднено ввиду его низкой стабильности и разрушения в процессе фотокаталитической реакции. Перспективным материалом является оксид церия CeO_2 . Переход в наноразмерное состояние нарушает стехиометрию данного соединения – возрастает доля трехвалентных ионов Ce^{3+} . Наличие вакансий кислорода улучшает адсорбцию реагентов субстрата, а легкий переход между состояниями $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ позволяет НМ вступать в окислительно-восстановительные реакции [22]. Высокой стабильностью и доступностью характеризуются НМ на основе оксида железа. Среди всех форм оксида железа гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), маггемит (Fe_3O_4) и магнетит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) являются наиболее перспективными ФК [23]. Несмотря на нетоксичность и узкую ширину запрещенной зоны (~2 эВ), которая позволяет оксиду железа поглощать большую часть солнечного спектра, остается проблемой малая подвижность носителей заряда, а также высокая скорость их рекомбинации [23].

Таким образом, в настоящее время НМ ФК на основе оксидов металлов обладают как сильными сторонами, так и серьезными ограничениями. Однако современные подходы к их модификации: допирование, создание гетеропереходов, инженерия дефектов и управление морфологией – позволяют не только нивелировать эти недостатки, но и значительно повысить общую эффективность материалов.

3. Выбор модельного органического загрязнителя

В типовом эксперименте исследования ФКА проводится измерение скорости разложения различных загрязнителей. Наибольшее распространение получили органические красители, такие как метиленовый синий, метиловый фиолетовый, метиловый оранжевый, конго красный и т. д. [19]. Такие красители широко используются в химической, фармацевтической и текстильной промышленности, а также позволяют визуально определить степень разложения красителя, и

имеют выраженный пик поглощения света, по которому можно провести качественную оценку.

Органические красители подразделяются на анионные и катионные, что определяет их свойства и применение. Анионные красители являются органическими кислотами или их производными, а катионные – органическими основаниями или их солями. Красители диссоциируют в водных растворах, приобретая заряд: положительный для анионных и отрицательный для катионных. Заряд позволяет красителям связываться с окрашиваемыми материалами через электростатические взаимодействия. Различия в заряде в растворе красителей различных типов требуют использования обоих типов красителей для повышения качества исследования ФКА.

Также в качестве имитаторов загрязнителей могут применяться различные фенольные соединения, такие как пентахлорфенол [24], 4-аминотиофенол [25], 4-хлорфенол [26] и др. Выбор таких соединений обусловлен их широким использованием в химической промышленности. Тем не менее, применение некоторых фенольных соединений ограничено в связи их высокой токсичностью, что требует дополнительных мер контроля безопасности. Кроме того, пик поглощения таких соединений находится в УФ зоне спектра и может перекрываться с собственным поглощением ФК.

В последнее время большой интерес вызвали исследования ФКА НМ, где в качестве загрязнителей выступают различные биологические объекты и микроорганизмы. Были проведены исследования фотокаталитической дезактивации бактерий, в том числе кишечной палочки (*Escherichia coli*), синегнойной палочки (*Pseudomonas aeruginosa*), золотистого стафилококка (*Staphylococcus aureus*) [27–29]; грибков – Фанэрохеты хризоспоры (*Phanerochaete chrysosporium*), сахарных дрожжей (*Saccharomyces cerevisiae*) [30]; вирусов тяжелого острого респираторного синдрома, гриппа, коронавирусов [31–33]. Несмотря на результаты, свидетель-

ствующие об эффективности фотокаталитической дезактивации патогенов различными НМ, такие исследования связаны со значительно большими методологическими трудностями. Различия в условиях культивирования микроорганизмов, однотипности среды, методов расчета жизнеспособности, и т.д. увеличивают сложность воспроизведения результатов. К тому же, для различных биообъектов требуется индивидуальный подход, который не может быть стандартизирован, что делает сравнение различных ФК существенно более сложным.

Суммируя вышеперечисленное, можно заключить, что наиболее подходящими модельными загрязнителями остаются органические красители. Большая распространенность, нетоксичность, а также простота в обращении делают их наиболее подходящими веществами для оценки ФКА НМ.

4. Обоснование выбора источника излучения

Выбор источника излучения является одной из наиболее важных задач в исследовании ФКА. Возможность инициирования фотокаталитических реакций под действием солнечного излучения действительно дает экономическое и экологическое преимущество таким технологиям при промышленной реализации, однако такое воздействие нестабильно. Световой поток солнечного излучения сильно зависит от времени суток, погодных условий, географической широты, а значит проведение качественного исследования ФКА НМ в таких условиях невозможно.

Для инициирования каталитических реакций с участием НМ может быть использовано ионизирующее излучение (ИИ). В качестве источников ИИ может быть использовано гамма-излучение радиоактивных изотопов [34], а также электронный пучок, как сам по себе [35, 36], так и для генерации тормозного излучения [37]. В отличие от однократных реакций на основе фотокатализа, энергия фотонов гамма-излучения или ускоренных электронов намного больше, чем у фотонов видимого и УФ-спектра. Это

приводит к каскаду взаимодействий и образованию значительного количества свободных радикалов во всем объеме облучаемого объекта. При этом образуются свободные радикалы, которые взаимодействуют с загрязнителями, что приводит к разрушению органических соединений. Кроме того, взаимодействие ускоренных электронов с более тяжелыми атомами НМ приводит к образованию вторичного рентгеновского излучения, также взаимодействующего с веществом. Однако использование ИИ характеризуется значительными трудностями в реализации. ИИ потенциально опасно, поэтому необходимо тщательно контролировать его использование и разрабатывать безопасные методы обращения с установками, генерирующими ИИ, и радиоактивными отходами.

В типовом эксперименте используются лампы УФ или видимого спектра. При этом важными характеристиками источников излучения является: мощность излучения (Вт), световой поток (Лм), а также спектр излучения. Показано [15], что использование ламп, спектральные пики которых совпадают с шириной запрещенной зоны ФК, может повысить их ФКА. Это явление возникает вследствие того, что энергия фотонов ниже энергии возбуждения не приводит к образованию свободных электронов и дырок. В то же время при большей энергии излучения увеличивается энергия, поглощенная свободными носителями заряда, которая делает их более подвижными и увеличивает скорость рекомбинации.

Что касается мощности излучения в исследованиях, учитывающих фоторазложение контрольного образца, не содержащего ФК, различиями в источниках можно пренебречь. В остальных случаях ФКА образцов необходимо нормировать на значение мощности падающего излучения (дозу), чтобы была возможность проводить сравнения эффективности различных ФК.

Также важно учитывать световой поток излучения. При исследовании одного и того же объема образца, находящегося в различных по форме сосудах, будет наблюдаться

различная степень фоторазложения. Решением данной проблемы является введение стандартной емкости для исследования образцов или учет площади падающего излучения при расчете ФКА.

5. Предлагаемая методика исследования ФКА НМ

Исходя из описанных технических аспектов разработана типовая методика, которая позволяет проводить сравнительные исследования ФКА различных НМ. Схема облучения при подобном эксперименте приведена на рис. 1.

В случае исследования фотокаталитической активности наночастиц первоначально необходимо подготовить суспензии изучаемых НМ. Для этого взвешивается 10 мг НМ и добавляется в 5 мл дистиллированной воды. Получившаяся суспензия концентрацией 2 мг/мл используется для последующего разведения, что позволяет проводить исследования в нескольких повторностях без изменения состава и качества образца. Выбор концентрации изначальной суспензии обусловлен исходя из целей простоты реализации методики ввиду возможности расчета для любой конечной концентрации НМ.

Для каждого отдельного образца НМ суспензия помещается в ультразвуковую (УЗ) ванну P&T-Medical ВТХ-600 5L Н (60 кГц, 200 Вт), где проходит обработка образца в течение 30 минут, необходимых для УЗ диспергирования агломерированных частиц для улучшения стабильности образца и лучшего распределения НМ по объему.

В процессе эксперимента изготавливается несколько образцов на основе созданной суспензии, число которых зависит от количества исследуемых факторов. В качестве примера приведен расчет соотношения реагентов для подготовки образцов с конечной концентрацией НМ 300 мкг/мл. Выбор данной концентрации обуславливается предельной оптической плотности, на которую настроен спектрофотометр типа СФ-2000 (ТУ 4434-001-23109231-98). Увеличение концентрации может привести к превышению порога регистрации прибора. В качестве имитаторов загрязнителей используются как катионный, метиловый фиолетовый (ЧДА, ТУ 6-09-945-86), так и анионный, конго красный (ЧДА, ГОСТ 5552-74), красители. Каждый краситель разводится в одной емкости для обеспечения равной концентрации в образцах.

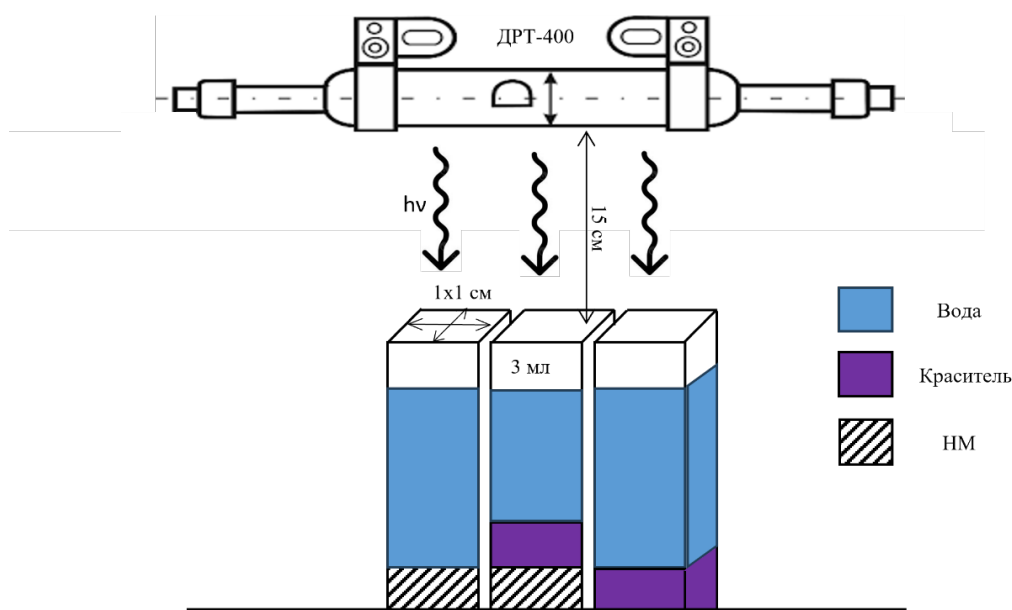


Рис. 1. Схема облучения образцов в стандартной кювете

Fig. 1. Scheme of sample irradiation in standard cuvette

Подготавливаются по 3 емкости на каждый образец НМ для проведения измерений – кварцевые кюветы типа СФ 10×10 мм объемом 3 мл. В первый образец добавляется 0,45 мл обработанной суспензии и 2,55 мл воды. Он используется для оценки стабильности суспензии и собственного поглощения НМ. Во второй образец добавляется 0,45 мл обработанной суспензии, 30 мкг загрязнителя и 2,52 мл воды. В третий контрольный образец добавляется 30 мкг загрязнителя и 2,97 мл воды. При необходимости измерения зависимости ФКА от концентрации НМ или исследования других воздействующих факторов подготавливаются дополнительные образцы по аналогичной схеме. Подготовленные образцы выдерживаются в темноте в течение времени, необходимого для установления химического равновесия и подтверждения адсорбции красителя на НМ (30–40 мин).

Готовые к исследованию образцы помещаются в спектрофотометр, при помощи которого снимается спектр ОП. В случае метилового фиолетового красителя (пик поглощения 585 нм) – от 500 до 700 нм, для конго красного (пик поглощения 505 нм) – от 400 до 600 нм. Затем происходит одновременное облучение образцов на УФ ртутной лампе с дуговым разрядом ДРТ-400 (400 Вт, ТУ 16-90

IFMR.675610.002) в течение времени, необходимого для регистрации фотокаталитического разложения (30–60 мин). При необходимости время облучения можно увеличить. Выбор источника облучения обосновывается широким спектром в УФ и видимом диапазоне (рис. 2), а также значительной мощностью, которая позволяет сократить время проведения эксперимента, что обеспечивает возможность проводить изучение ФКА НМ с низкой седиментационной устойчивостью. Образцы помещаются на расстояние 15 см от источника. Протяженный источник позволяет обеспечить одинаковое поле излучения при одновременном облучении нескольких образцов. Через каждые 5 мин облучения проводится измерение спектра ОП. Полученные данные позволяют получить коэффициенты фотодеградации. Проводится построение графиков отрицательного логарифма относительной ОП в зависимости от времени воздействия УФ и их линейная аппроксимация. Тангенс угла наклона аппроксимированной прямой выражает коэффициент k , который приводится к значению контрольного образца. Полученное значение отражает насколько эффективен исследуемый ФК, что дает возможность сравнивать отдельные НМ между собой без необходимости проведения одновременного исследования.

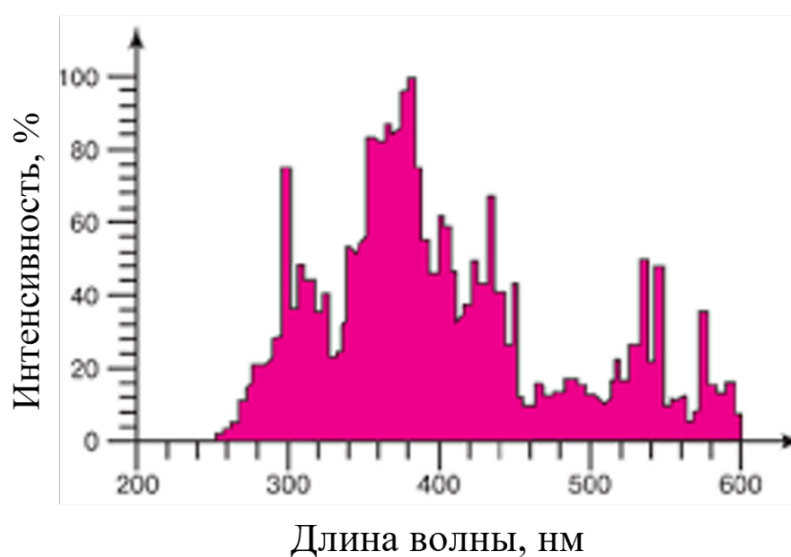


Рис. 2. Спектр излучения лампы ДРТ-400 [12]

Fig. 2. The radiation spectrum of the DRT-400 [12]

Основными источниками погрешности в методике являются погрешность взвешивания необходимого количества НМ, микрозатворов и пипеток, погрешность измерения оптической плотности, источника излучения, определения времени облучения и расчета по формуле.

6. Примеры реализации методики

Использование разработанной методики исследования ФКА позволило установить наличие ФКА наночастиц в ряде работ [15, 16, 38–41].

На рис. 3 представлены спектры измерения ОП на примере наночастиц CeO_2 , полученных методом испарения импульсным

электронным пучком [41]. Удельная поверхность образца составила $158 \text{ м}^2/\text{г}$, размер зерен 3–5 нм. Концентрация наночастиц составляла $300 \text{ мкг}/\text{мл}$, облучение 30 мин, в качестве имитатора загрязнителя использовался метиловый фиолетовый краситель.

Измерение относительной оптической плотности в пике поглощения позволяет построить кривые фотодегradации исследуемого образца (рис. 4). По полученным данным рассчитаны коэффициенты фотодегradации контрольного и исследуемого образцов. Анализ результатов позволил зафиксировать повышение эффективности фоторазложения на 17%, что свидетельствует о низкой ФКА.

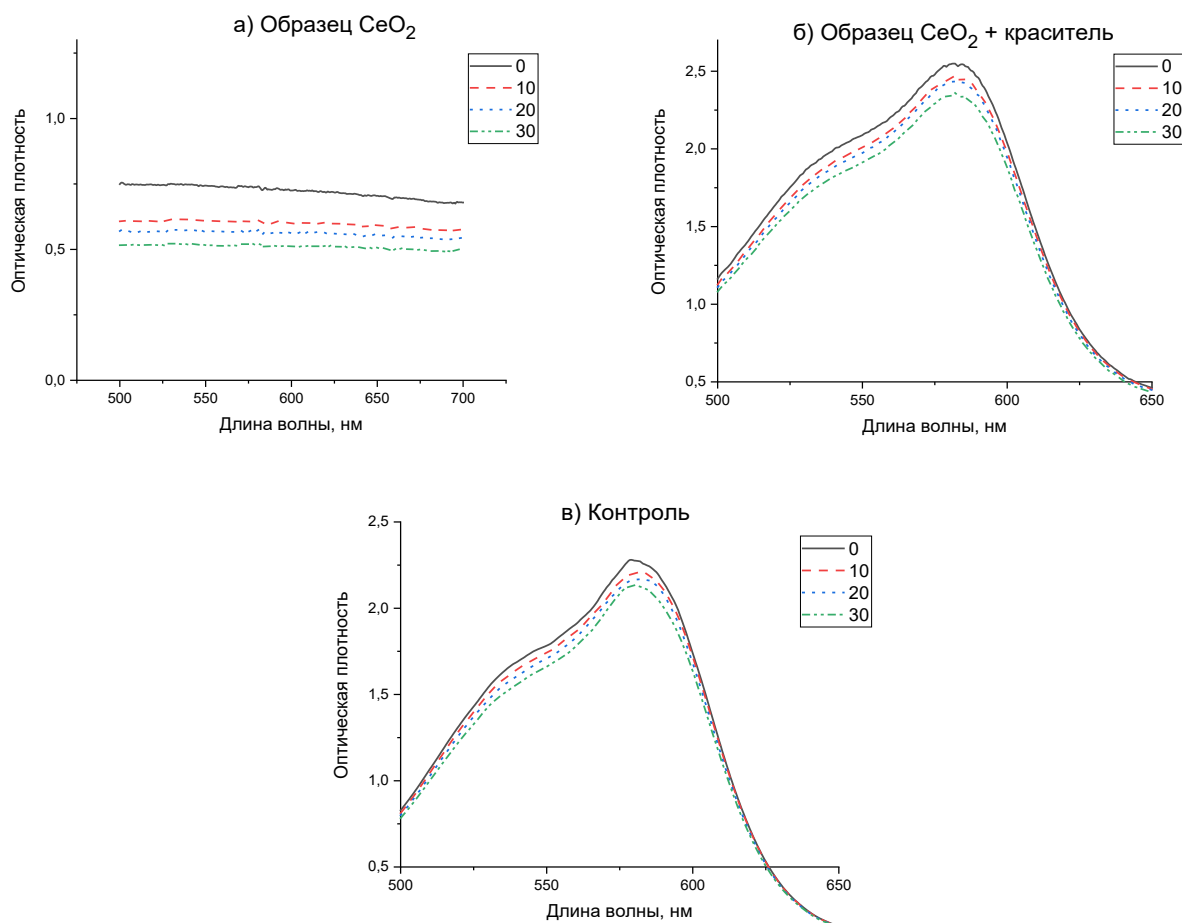


Рис. 3. Спектры ОП образцов CeO_2 при разном времени облучения: а – собственное поглощение; б – исследуемый образец; в – контрольный образец

Fig. 3. OD spectra of CeO_2 samples at different irradiation time: а – intrinsic absorption; б – test sample; в – control sample

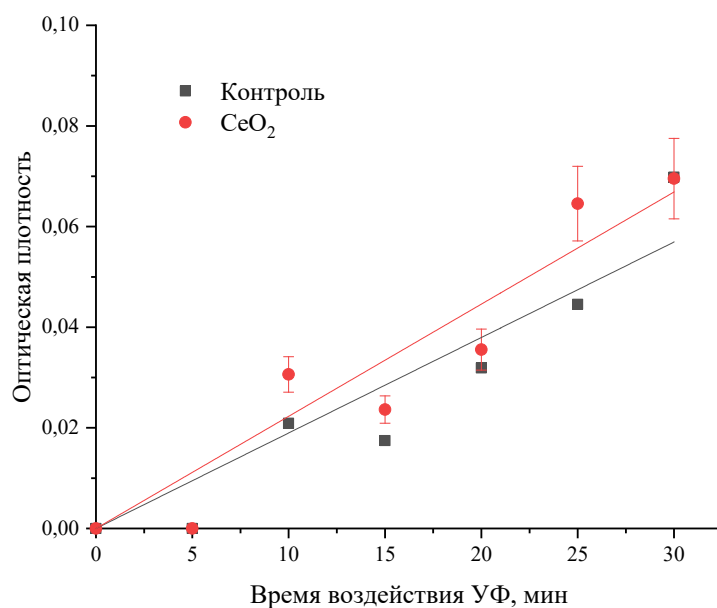


Рис. 4. Кривые фотодегradации образца CeO₂

Fig. 4. The photodegradation curves of the CeO₂ sample

Анализ ФКА наночастиц Fe_xO_y, полученных методом радиационно-химического синтеза, выявил наиболее оптимальные температуры отжига, для которых наночастицы проявили значительную активность в разложении метилового фиолетового красителя [16]. Наибольшую ФКА показал образец, отожженный при температуре 500 °С (удельная поверхность – 7,9 м²/г, размер зерен – 10–25 нм). В сравнении с микронным (~2 мкм) образцом α-Fe₂O₃, полученным золь-гель методом, за 30 мин облучения удалось добиться 60% разложения красителя у Fe_xO_y против 20% у α-Fe₂O₃ [42]. Разработанная методика позволяет провести достоверное сравнение ФКА наночастиц Fe_xO_y и наночастиц Fe_xO_y+Ag [41], исследованных в независимых экспериментах. Концентрация наночастиц составляла 300 мкг/мл, облучение 30 мин. Согласно полученным данным, ФКА композита с серебром снизилась.

Выводы

В данной работе рассмотрены основные технологические аспекты экспериментов

по исследованию ФКА НМ. Приведены недостатки существующих методик и пути их устранения. Проведенный анализ методов расчета ФКА, особенностей использования различных органических загрязнителей и источников излучения позволил разработать методику исследования ФКА для проведения наиболее качественного эксперимента. Представленная технология позволяет учесть все возможные проблемы, которые могут возникнуть на каждом из этапов эксперимента, а также проводить исследование ФКА практически любого вида НМ. Обобщение существующих методов исследования ФКА дает возможность сравнивать эффективность различных ФК, что определяет будущий рост области исследования фотокатализа в целом.

Использование разработанной методики при исследовании ФКА наночастиц показало перспективу для оценки факторов влияния различных типов физического воздействия на ФК. Ввиду отсутствия необходимости проведения повторных исследований, а также точного контроля параметров эксперимента, модификация НМ с целью уве-

личения проявляемой ими активности будет напрямую отражаться на результатах измерений, что может открыть новые направления для технологий на основе фотокатализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shneider J., Bahnemann D., Ye J., et al. *Photocatalysis: Fundamentals and perspectives*. Cambridge: CPI Group (UK) Ltd, 2016. 435.
2. Ameta R., Solanki M.S., Benjamin S., Ameta S.C. *Photocatalysis*. In: *Advanced Oxidation processes for waste water treatment*. Academic Press, 2018. 135–175. DOI:10.1016/b978-0-12-810499-6.00006-1
3. Serpone N. Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 104(3), 1–12 (1997). DOI:10.1016/S1010-6030(96)04538-8.
4. Mills A., Davies R. H., Worsley D. Water purification by semiconductor photocatalysis // *Chemical Society Reviews*. 22(6), 417–425 (1993). DOI: 10.1039/CS9932200417.
5. Ren H., Koshy P., Chen W.-F., et al., Photocatalytic materials and technologies for air purification // *Journal of Hazardous Materials*. 325, 340–366 (2017). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.08.072.
6. Banerjee S., Dionysiou D.D., Pillai S.C. Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis // *Applied Catalysis B: Environmental*. 176, 396 – 428 (2015). DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.03.058
7. He Y., Chen K., Leung M.K.H., et al. Photocatalytic fuel cell – A review // *Chemical Engineering Journal*. 428, art. no. 131074 (2022). DOI: 10.1016/j.cej.2021.131074.
8. Torkamani R., Aslibeiki B. Bulk ZnO, nanoparticles, nanorods and thin film: a comparative study of structural, optical and photocatalytic properties // *Journal of Crystal Growth*. 618, art. no. 127317 (2023) DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2023.127317.
9. Tomkiewicz M. Scaling properties in photocatalysis // *Catalysis Today*. 58(2–3), 115–123 (2000). DOI: 10.1016/S0920-5861(00)00246-7
10. Mahlambi M.M., Ngila C.J., Mamba B.B. Recent developments in environmental photocatalytic degradation of organic pollutants: the case of titanium dioxide nanoparticles – A review // *Journal of Nanomaterials*. 2015(1), art. no. 790173 (2015). DOI:10.1155/2015/790173.
11. Tan Y.N., Wong C.L., Mohamed A.R. An overview on the photocatalytic activity of nano-doped-TiO₂ in the degradation of organic pollutants // *International Scholarly Research Notices*. 2011(1), art. no. 261219 (2011). DOI:10.5402/2011/261219.
12. Stroyuk A.L., Kryukov A.I., Kuchmii S.Y., Pokhodenko V.D. Quantum size effects in semiconductor photocatalysis // *Theoretical and Experimental Chemistry*. 41, 207–228 (2005). DOI: 10.1007/s11237-005-0042-8.
13. Umar A., Kumar R., Kumar G., et al. Effect of annealing temperature on the properties and photocatalytic efficiencies of ZnO nanoparticles // *Journal of Alloys and Compounds*. 648, 46–52 (2015). DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.04.236.
14. Muthee D.K., Dejene B.F. Effect of annealing temperature on structural, optical, and photocatalytic properties of titanium dioxide nanoparticles // *Heliyon*. 7(6), art. no. e07269 (2021). DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e07269.
15. Sokovnin S. Y. et al. Investigation of the photocatalytic activity of metal oxide nanoparticles and their derived composites // *Nano-Structures & Nano-Objects*. 42, art. no. 101483 (2025). DOI: 10.1016/j.nanos.2025.101483.
16. Ilves V.G., Pizurova N., Korusenko P.M., et al. Effect of air annealing on properties of maghemite nanoparticles produced by radiation-chemical method // *Ceramics International*. 49(15), 25414–25426 (2023). DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.05.080.
17. Sun L., Zjao D., Song Z., et al. Gold nanoparticles modified ZnO nanorods with improved photocatalytic activity // *Journal of Colloid and Interface Science*. 363(1), 175–181 (2011). DOI: 10.1016/j.jcis.2011.07.005.
18. Minero C.A. Critical analysis of kinetic models in photocatalysis and some necessary improvements // *Photocatalysis: Research and Potential*. 2(4), art. no. 10020 (2025). DOI: 10.70322/prp.2025.10020.
19. El Seoud O.A., Baader W.J., Bastos E.L. Practical chemical kinetics in solution. In: *Encyclopedia of physical organic chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., 2016. 1–68. DOI: 10.1002/9781118468586.
20. Geldasa F.T., Kebede M.A., Shura M.W., Hone F.G. Experimental and computational study of metal oxide nanoparticles for the photocatalytic degradation of organic pollutants: a review // *RSC Advances*. 13(27), 18404–18442 (2023). DOI: 10.1039/D3RA01505J.
21. Gupta S., Narayan H., Jain R.K. A review of some metal-oxide based nanocomposites for photocatalytic treatment of wastewater // *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 14(4), art. no. 043003 (2023). DOI: 10.1088/2043-6262/ad002b.
22. Ray S.K., Dahal R., Ashie M.D., et al. Recent progress on cerium oxide-based nanostructures for energy and environmental applications // *Advanced Energy and Sustainability Research*, 6(10), 2500022(2025). DOI:10.1002/aesr.202500022.
23. Wu W., Jiang C., Roy V.A.L. Recent progress in magnetic iron oxide–semiconductor composite

- nanomaterials as promising photocatalysts // *Nanoscale*. 7(1), 38–58 (2015). DOI: 10.1039/C4NR04244A.
24. Aldama-Huerta O.A., Medellin-Castillo N.A., Carrasco-Marin F., Reyes-Lopes S.Y. Photocatalytic degradation of methyl orange, eriochrome black t, and methylene blue by silica–titania fibers // *Applied Sciences*, 15 (22), 12084(2025). DOI:10.3390/app152212084
25. Guo Y., Quan X., Lu N., et al. High photocatalytic capability of self-assembled nanoporous WO_3 with preferential orientation of (002) planes // *Environmental Science & Technology*. 41(12), 4422–4427 (2007). DOI: 10.1021/es062546c.
26. Torimoto T., Sakata T., Mori H., Yoneyama H. Effect of surface charge of 4-aminothiophenol-modified PbS microcrystal photocatalysts on photoinduced charge transfer // *Journal of Physical Chemistry*. 98(11), 3036–3043 (1994). DOI: 10.1021/j100062a048.
27. Lin C.F., Wu C.H., Onn Z.N. Degradation of 4-chlorophenol in TiO_2 , WO_3 , SnO_2 , TiO_2/WO_3 and $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ systems // *Journal of Hazardous Materials*. 154(1), 1033–1039 (2008). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.010.
28. Karunakaran C., Abiramasundari G., Gomathisankar P., et al. Cu-doped TiO_2 nanoparticles for photocatalytic disinfection of bacteria under visible light // *Journal of Colloid and Interface Science*. 352(1), 68–74 (2010). DOI: 10.1016/j.jcis.2010.08.012.
29. Tsuang Y.-H., Sun J.-S., Huang Y.-C., et al. Studies of photokilling of bacteria using titanium dioxide nanoparticles // *Artificial Organs*. 32(2), 167–174 (2008). DOI: 10.1111/j.1525-1594.2007.00530.x.
30. Yadav H.M. Kolekar T.V., Pawar H.-Sh., Kim J.-S. Enhanced photocatalytic inactivation of bacteria on Fe-containing TiO_2 nanoparticles under fluorescent light // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 27(3), 57 (2016). DOI: 10.1007/s10856-016-5675-8.
31. Andries M., Pricop D., Oprica L., et al. The effect of visible light on gold nanoparticles and some bioeffects on environmental fungi // *International Journal of Pharmaceutics*. 505(1–2), 255–261 (2016). DOI: 10.1016/j.ijpharm.2016.04.004.
32. Ohno T., Mitsui T., Matsumura M. Photocatalytic activity of S-doped TiO_2 photocatalyst under visible light // *Chemistry Letters*. 32(4), 364–365 (2003). DOI: 10.1246/cl.2003.364.
33. Amiri M.R. Alavi M., Taran M., Kahrizi D. Antibacterial, antifungal, antiviral, and photocatalytic activities of TiO_2 nanoparticles, nanocomposites, and bio-nanocomposites: Recent advances and challenges // *Journal of Public Health Research*. 11(2), Art. no. 22799036221104151 (2002). DOI: 10.1177/22799036221104151.
34. Murakami N., Chiyoya T., Tsubota T., et al. Switching redox site of photocatalytic reaction on titanium (IV) oxide particles modified with transition-metal ion controlled by irradiation wavelength // *Applied Catalysis A: General*. 348(1), 148–152 (2008). DOI:10.1016/j.apcata.2008.06.040.
35. Follut F., Leitner N.K.V. Radiolysis of aqueous 4-nitrophenol solution with Al_2O_3 or TiO_2 nanoparticles // *Chemosphere*. 66(11), 2114–2119 (2007). DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.09.031.
36. Shaoqing Y., Jun H., Jianlong W. Radiation-induced catalytic degradation of p-nitrophenol (PNP) in the presence of TiO_2 nanoparticles // *Radiation Physics and Chemistry* 79(10), 1039–1046 (2010). DOI: 10.1016/j.radphyschem.2010.05.008.
37. Roth O., Dahlgren B., LaVerne J.A. Radiolysis of water on ZrO_2 nanoparticles // *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(33), 17619–17624 (2012). DOI: 10.1021/jp304237c.
38. Gerasimov A.S. Balezin M.E., Ilves V.G., Sokovnin S.Yu. Photocatalytic activity of ZnO-Zn nanoparticles after nanosilver covering and annealing // *Journal of Physics: Conference Series*. 2697(1), art. no. 012007 (2024). DOI: 10.1088/1742-6596/2697/1/012007.
39. Ilves V.G., Balezin M.E., Sokovnin S.Yu., Gerasimov A.S., et al. Mesoporous Ag-CeO₂ nanocomposite as oxidation catalyst synthesized by various energy pulsed electron beams // *Radiation Physics and Chemistry*. 242, art. no. 113638 (2026). DOI: 10.1016/j.radphyschem.2026.113638.
40. Ilves V.G., Balezin M.E., Sokovnin S.Yu., Gerasimov A.S., et al. Radiation-chemical synthesis and characterization of ferrihydrite from iron (III) nitrate // *Radiation Physics and Chemistry*. 218, 111612 (2024). DOI: 10.1016/j.radphyschem.2024.111612.
41. Ilves V.G., Balezin M.E., Sokovnin S.Yu., Gerasimov A.S., et al. Properties of Ag-maghemite nanocomposite synthesized by radiation-chemical method // *Journal of Alloys and Compounds*. 1038, art. no. 182840 (2025). DOI: 10.1016/j.jallcom.2025.182840.
42. Alagiri M., Hamid S.B.A. Synthesis, characterization and photocatalytic application of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ microflower // *Materials Letters*. 136, 329–332 (2014). DOI: 10.1016/j.matlet.2014.08.098.