

Кинетическая модель фотокаталитического окисления красителя (Orange II) супероксид радикалами

Ж.К. Оразов^{1*}, Е. Тулебеков¹,
А.М. Бахадур¹, Б.М. Уралбеков^{1,2}

¹Центр физико-химических методов исследования и анализа, г. Алматы, Казахстан

²ТОО "EcoRadSM", г. Алматы, Казахстан
*E-mail: zhandosorazov98@gmail.com

Проведено исследование кинетики фотокаталитического разложения красителя (Orange II) в присутствии диоксида титана (IV). Представлена кинетическая модель, учитывающая активные формы частиц, участвующих в процессе фотокаталитического окисления. Путем добавления различных реагентов-поглотителей было установлено, что супероксид радикалы ($O_2^{\cdot-}$) играют наиболее значимую роль в фотодеградации красителя. В качестве поглотителей гидроксид радикалов ($\bullet OH$), дырок (h^+), синглетного кислорода (1O_2), супероксид радикалов ($O_2^{\cdot-}$) и электронов (e^-) использовались трет-бутанол (t-BuOH), оксалат аммония (OA), азид натрия (NaN_3), 4-Гидрокси-ТЕМПО (TEMPOL) и диметилсульфоксид (DMSO) с конечной концентрацией 10 мМ в 40 мл раствора Orange II. Предложенная кинетическая модель включает следующие этапы: фотогенерация частиц, образование супероксид радикалов и их взаимодействие с органическим красителем, продуктами и неактивными поверхностями. Проведенные исследования по определению кинетических параметров реакции, в частности, порядка по Orange II, показали, что реакция имеет псевдо-первый порядок, что хорошо согласуется с предложенной кинетической моделью. Полученная линейная зависимость $\ln(C_0/C)$ от времени показывает, что реакцию фоторазложения Orange II можно отнести к реакции псевдо-первого порядка, константа скорости которой равна $(35,1 \pm 1,3) \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

Ключевые слова: фотокатализ; TiO_2 ; порядок реакции; активные формы кислорода; Orange II.

Orange II бояғышының супероксидтік радикалдармен фотокаталитикалық тотығуының кинетикалық моделі

Ж.Қ. Оразов^{1*}, Е. Тулебеков¹,
А.М. Бахадур¹, Б.М. Уралбеков^{1,2}

¹Физика-химиялық талдау және зерттеу орталығы, Алматы қ., Қазақстан

²ЖШС "EcoRadSM", Алматы қ., Қазақстан
*E-mail: zhandosorazov98@gmail.com

Титан (IV) диоксиді қатысында бояғыштың (Orange II) фотокаталитикалық ыдырау кинетикасы зерттелді. Фотокаталитикалық тотығу процесіне қатысатын бөлшектердің белсенді формаларын ескеретін кинетикалық модель ұсынылды. Түрлі тазартқыш реагенттерді қосу арқылы бояғыштың фотодеградациясында супероксид радикалдары ($O_2^{\cdot-}$) ең маңызды рөл атқаратыны анықталды. Гидроксид радикалдары ($\bullet OH$), тесіктер (h^+), синглетті оттегі (1O_2), супероксид радикалдары ($O_2^{\cdot-}$) және электрон (e^-) сіңіргіштер ретінде 40 мл Orange II ерітіндісінде концентрациясы 10 мМ болатын трет-бутанол (t-BuOH), аммоний оксалаты (OA), натрий азиді (NaN_3), 4-гидрокси-ТЕМПО (TEMPOL) және диметилсульфоксид (DMSO) ерітінділері қолданылды. Ұсынылған кинетикалық модель келесі кезеңдерді қамтиды: бөлшектердің фотогенерациясы, супероксид радикалдарының түзілуі және олардың органикалық бояумен, өнімдермен және белсенді емес беттермен әрекеттесуі. Реакцияның кинетикалық параметрлерін анықтау үшін жүргізілген зерттеулер, атап айтқанда, Orange II бойынша ретін анықтау, реакцияның ұсынылған кинетикалық модельге сәйкес псевдо-бірінші ретті реакция екенін көрсетті. Нәтижесінде $\ln(C_0/C)$ – уақыт бойынша сызықтық тәуелділігі Orange II фототыдырау реакциясын, жылдамдық константасы $(35,1 \pm 1,3) \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ болатын, псевдо-бірінші ретті реакцияға жатқызуға болатынын көрсетеді.

Түйін сөздер: фотокатализ; TiO_2 ; реакция реті; оттегінің белсенді күйлері; Orange II.

Kinetic model of photocatalytic oxidation of dye (Orange II) by superoxide radicals

Zh.K. Orazov^{1*}, E. Tulebekov¹,
A.M. Bakhadur¹, B.M. Uralbekov^{1,2}

¹Center of Physico-Chemical Methods of Research and Analysis, Almaty, Kazakhstan

²LLP "EcoRadSM", Almaty, Kazakhstan
*E-mail: zhandosorazov98@gmail.com

The kinetics of photocatalytic decomposition of dye (Orange II) in the presence of titanium (IV) dioxide was studied. A presented kinetic model takes into account the active forms of particles involved in the process of photocatalytic oxidation. By adding various scavengers, it was found that superoxide radicals ($O_2^{\cdot-}$) play the most significant role in dye photodegradation. Tert-butanol (t-BuOH), ammonium oxalate (OA), sodium azide (NaN_3), 4-hydroxy-TEMPOL (TEMPOL) and dimethyl sulfoxide (DMSO) were used as scavengers with a final concentration of 10 mM of hydroxide radicals ($\bullet OH$), holes (h^+), singlet oxygen (1O_2), superoxide radicals ($O_2^{\cdot-}$) and electrons (e^-) in 40 mL of Orange II solution. The proposed kinetic model includes the following stages: photogeneration of particles, formation of superoxide radicals and their interaction with organic dye, products and inactive surfaces. Studies were conducted to determine the kinetic parameters of the reaction, particularly the order of Orange II photodegradation, showed that the reaction follows a pseudo-first-order kinetics, which is consistent with the proposed kinetic model. The resulting linear dependence of $\ln(C_0/C)$ with time shows that the photodecomposition reaction of Orange II is a pseudo-first order reaction, the rate constant of which is $(35.1 \pm 1.3) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Keywords: photocatalysis; TiO_2 ; order of reaction; active oxygen species; Orange II.



Кинетическая модель фотокаталитического окисления красителя (Orange II) супероксид радикалами

Ж.К. Оразов^{1*} , Е. Тулебеков¹ , А.М. Бахадур¹ , Б.М. Уралбеков^{1,2} 

¹Центр физико-химических методов исследования и анализа, ул. Толе би 96А, 050012 г. Алматы, Казахстан

²ТОО "EcoRadSM", ул. Толе би 96А, 050012 г. Алматы, Казахстан

*E-mail: zhandosorazov98@gmail.com

1. Введение

Технология фотокаталитической очистки считается перспективной благодаря эффективному разложению стойких органических соединений [1, 2]. На данный момент в качестве фотокатализаторов используются различные полупроводниковые материалы, среди них TiO₂, CdS, MoS₂, KTaO₃, WO₃, ZnO, Fe₂O₃, SrTiO₃ [3, 4]. Облучение полупроводников энергией электромагнитного излучения, равной ширине запрещенной зоны, приводит к образованию реакционноспособных электронно-дырочных пар [5, 6]. Эти материалы обладают различными значениями ширины запрещенной зоны, варьирующейся от 1,2 эВ для Ag₂O до 5,0 эВ для ZrO₂ [4]. Таким образом, они могут проявлять фотоактивность в широком диапазоне электромагнитного излучения. При этом различные полупроводники могут различаться по кинетическим параметрам: в области высоких концентраций реагента реакция может иметь нулевой порядок, тогда как в области низких концентраций реагента - первый порядок.

Фотогенированные электроны и дырки, взаимодействуя с адсорбированными частицами, образуют ряд активных форм кислорода, такие как •OH, H₂O₂, HOO•, ¹O₂ [7–9]. При исследовании механизма фоторазложения 2,4-дихлорофенола (2,4-DCP) и пентахлорофенола (PCP) Серпоне Н. и соавторы [9, 10] одни из первых определили важную роль активных •OH радикалов и дырок (h⁺) в реакциях фоторазложения красителей. В работе [11] авторы дополнительно выявили присутствие сильного окислительного радикала HOO• в реакции разложения загрязнителя дифенгидрамина. В связи с этим, определение лимитирующей стадии фотокаталитического окисления

органических соединений оказывается затруднительным. Некоторые исследователи считают, что лимитирующей стадией фотокаталитического окисления является взаимодействие фотогенированных электронов и образование супероксид радикалов, тогда как в других работах показано, что лимитирующей стадией является взаимодействие гидроксид радикалов с органическими молекулами [12, 13].

В данной работе исследуется механизм и кинетика фотокаталитической деградации водных растворов Orange II в присутствии TiO₂. Диоксид титана, благодаря своей высокой фотокаталитической эффективности, низкой стоимости, физической и химической стабильности, широкой доступности и неподверженности к коррозии, является одним из наиболее перспективных полупроводников для преобразования солнечной энергии [14–16]. Особое внимание уделяется определению порядка реакций и обнаружению радикалов супероксидов (O₂^{•-}) и синглетного кислорода (¹O₂) в реакциях фоторазложения красителя Orange II.

2. Эксперимент

2.1 Материалы

Использовался фотокатализатор TiO₂ (99,5%, Sigma-Aldrich), который состоит из смеси анатаза и рутила с размером частиц менее 100 нм. В качестве органического загрязнителя использовался Orange II. Поглотители: ДМСО ((CH₃)₂SO, ≥99,5%, Sigma-Aldrich), 4-Hydroxy-TEMPO (C₉H₁₈NO₂, ≥97%, Sigma-Aldrich), азид натрия (NaN₃, >99,5, Sigma-Aldrich), оксалат аммония ((NH₄)₂C₂O₄·H₂O, х.ч.) и трет-бутанол ((CH₃)₃COH, ≥99,5%, Sigma-Aldrich).

2.2 Методы исследования

Оценка фотокаталитической активности коммерческого полупроводника TiO_2 проводилась путем измерения степени разложения водного раствора Orange II под действием имитированного солнечного света при комнатной температуре (20-22°C). В качестве источника света использовалась ртутная лампа высокого давления Osram мощностью 300 Вт. Исследуемый раствор готовили, смешивая 20 мг фотокатализатора с 40 мл водного раствора красителя (Orange II, концентрация 10 мг/л). Суспензию перемешивали на магнитной мешалке в темноте в течение 60 минут для достижения адсорбционного равновесия. Спектры адсорбции измеряли с использованием спектрофотометра EMC-11-UV в диапазоне 350-650 нм. В равновесном состоянии суспензию облучали имитированным солнечным светом с интенсивностью 15 мВт/см². В течение 120 минут, с интервалами в 30 минут, отбирали по 2 мл образца. После центрифугирования в течение 2 минут при 12000 оборотах в минуту раствор отделяли от фотокатализатора и измеряли спектр поглощения для отслеживания разложения красителя. Для Orange II максимальный пик наблюдался при 484 нм. Пределы $\Delta\lambda$ допускаемой абсолютной погрешности спектрофотометра заданной длины излучения – $\pm 2,0$ нм.

Для определения активных частиц, участвующих в процессе разложения Orange II, были проведены фотокаталитические эксперименты по их поглощению. В качестве поглотителей гидроксид радикалов ($\bullet\text{OH}$), дырок (h^+), синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$), супероксид радикалов ($\text{O}_2^{\bullet-}$) и электронов (e^-) использовались трет-бутанол (t-BuOH), оксалат аммония (OA), азид натрия (NaN_3), 4-Hydroxy-TEMPO (TEMPO) и диметилсульфоксид (ДМСО) с конечной концентрацией 10 мМ в 40 мл раствора Orange II.

Фотоэлектрохимические характеристики полупроводника были оценены в трехэлектродной ячейке [17]. В качестве анодного материала использовалось стекло, покрытое порошком TiO_2 , с площадью поверхности 1 см². Противозлектродом служил графитовый электрод, а электродом сравнения – хлорсеребряный электрод Ag/AgCl. В качестве электролита применялся 0,1 М водный раствор K_2SO_4 . Образец освещали в течение 10 минут с периодическими 30 секундными отключениями света каждые 30 секунд. Плотность фототока определялась путем измерения тока при освещении светом мощностью 30 мВт/см², которая обеспечивалась ртутной лампой высокого давления Osram мощностью 300 Вт, оснащенной фильтром, отсекающим УФ-излучение ($\lambda < 400$ нм). Фотоотклик измерялся с использованием потенциостата Elins P-40X при постоянном потенциале +300 мВ по отношению к электроду сравнения. Пределы допускаемой абсолютной погрешности установки потенциала рабочего электрода – ± 1 мВ.

3. Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлена зависимость силы тока от времени облучения для исследуемого образца TiO_2 . При освещении полупроводника наблюдается сильный рост значения фототока, а после выключения света наблюдается резкое падение без продолжительной релаксации. Такая форма переходного процесса фототока является типичным признаком интенсивных процессов рекомбинации электронов и дырок [17]. Из рисунка 1 видно, что значение фотоотклика остается стабильным в течение десяти циклов включения и выключения света.

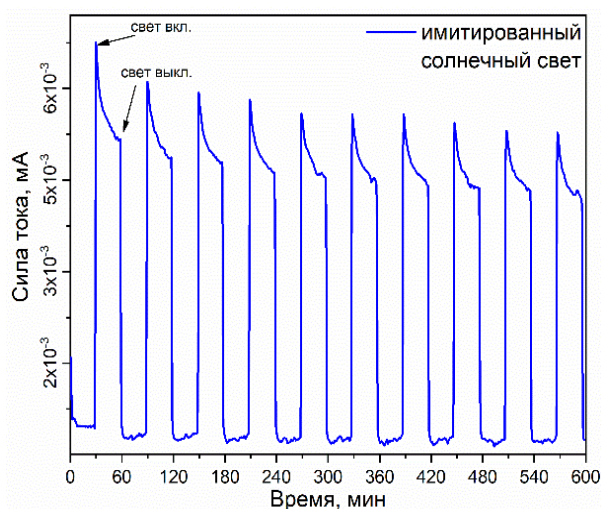


Рисунок 1 – Отклик фототока полупроводника TiO_2 при облучении имитированным солнечным светом

На рисунках 2а и 2б представлены результаты воздействия различных поглотителей на фотокаталитическую активность TiO_2 после 90-минутного облучения имитированным солнечным светом. Незначительное снижение фотодегradации Orange II было отмечено при добавлении ДМСО, t-BuOH и NaN_3 (соответственно 88%, 80% и 86%), что указывает на незначительную роль электронов (e^-), гидроксильных радикалов ($\bullet\text{OH}$) и синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$) в механизме разложения выбранного красителя.

Следует отметить, что эффективность фотодегradации значительно снизилась при добавлении оксалата аммония (OA), отвечающего за поглощение дырок (h^+) (67,6%). Однако добавление TEMPO снизило фотодегradацию до минимума (9,5%), что указывает на важную роль супероксидных радикалов ($\text{O}_2^{\bullet-}$) в механизме фотодегradации красителя Orange II.

Определение активных частиц, участвующих в процессе разложения Orange II, позволило предложить кинетическую модель фотодегradации красителя Orange II с участием супероксидных радикалов ($\text{O}_2^{\bullet-}$) Кинетическая

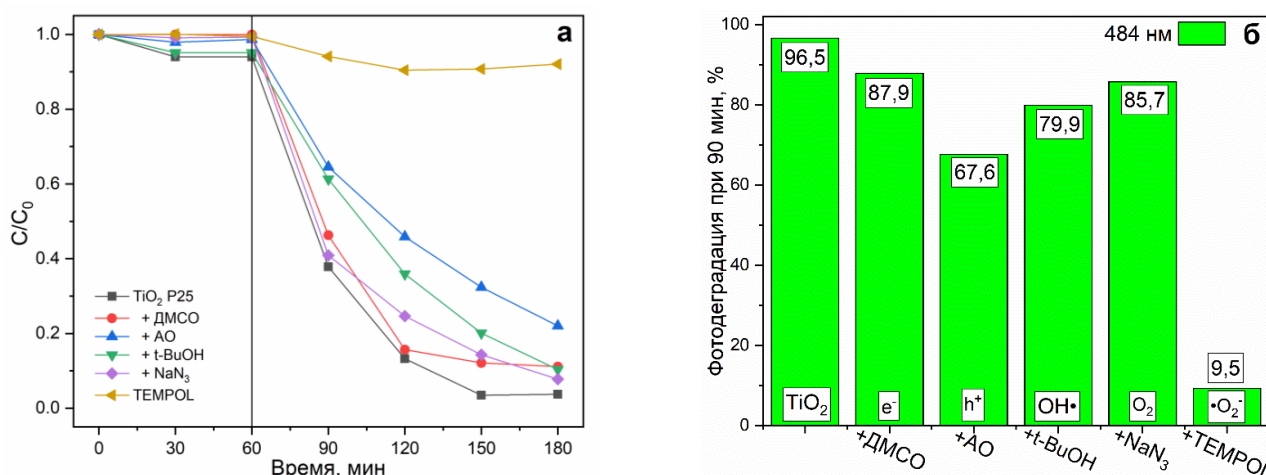
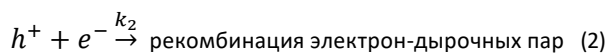


Рисунок 2 – а) кинетика фотодеградации красителя и б) эффективность разложения Orange II при облучении имитированным солнечным светом в присутствии поглотителей активных частиц

модель фотокаталитического разложения Orange II включает следующие основные реакции образования фотогенерированных частиц и активных форм кислорода [18, 19]:



где, OrII – Orange II, Int – интермедиат, P – продукт, S_{in} – неактивная поверхность, IS – неактивная частица.

Скорость разложения Orange II может быть представлена следующим образом:

$$r_{\text{OrII}} = k_4 [\text{O}_2^{\bullet-}]_{\text{ads}} [\text{OrII}]_{\text{ads}} \quad (7)$$

Концентрацию фотогенерированных электронов можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{d[e^-]}{dt} &= k_1 I_{\text{abs}} - k_2 [h^+][e^-] - k_3 [e^-][\text{O}_2 \text{ ads}] \\ &= k_1 I_{\text{abs}} - k_7 [e^-] = 0 \end{aligned} \quad (8)$$

где, I_{abs} – интенсивность поглощенного света, k₇ = k₂[h⁺] + k₃[O_{2 ads}], следовательно, будет $[e^-] = \frac{k_1 I_{\text{abs}}}{k_7}$.

Аналогичным способом была определена концентрация супероксид радикалов:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{O}_2^{\bullet-}]}{dt} &= k_3 [e^-][\text{O}_2 \text{ ads}] - k_4 [\text{O}_2^{\bullet-}][\text{OrII}] \\ -k_5 [\text{O}_2^{\bullet-}][\text{Int}] - k_6 [\text{O}_2^{\bullet-}][\text{S}_{in}] &= 0 \end{aligned} \quad (9)$$

В настоящей кинетической модели предполагается, что скорость гибели супероксид радикалов O₂^{•-} на неактивных поверхностях (S) преобладает над скоростью других процессов убыли супероксид радикалов, следовательно, уравнение 9 преобразуется в следующий вид:

$$[\text{O}_2^{\bullet-}]_{\text{ads}} = \frac{k_3 [\text{O}_2 \text{ ads}][e^-]}{k_6 [\text{S}_{in}]} = k' [\text{O}_2 \text{ ads}][e^-] \quad (10)$$

Подставив полученные уравнения 8 и 10 в уравнение 7, получим:

$$r_{\text{OrII}} = \frac{k_1 k' I_{\text{abs}} [\text{O}_2 \text{ ads}][\text{OrII}]_{\text{ads}}}{k_7} \quad (11)$$

Используя адсорбционную модель Ленгмюра, преобразуем уравнение 11 и получим:

$$r_{\text{OrII}} = \frac{k_p I_{\text{abs}} K_{\text{OrII}} [\text{OrII}]}{1 + K_{\text{OrII}} [\text{OrII}]} \quad (12)$$

где, k_p = $\frac{k_1 k' [\text{O}_2 \text{ ads}]}{k_7}$ и K_{OrII} константа адсорбционного равновесия красителя Orange II.

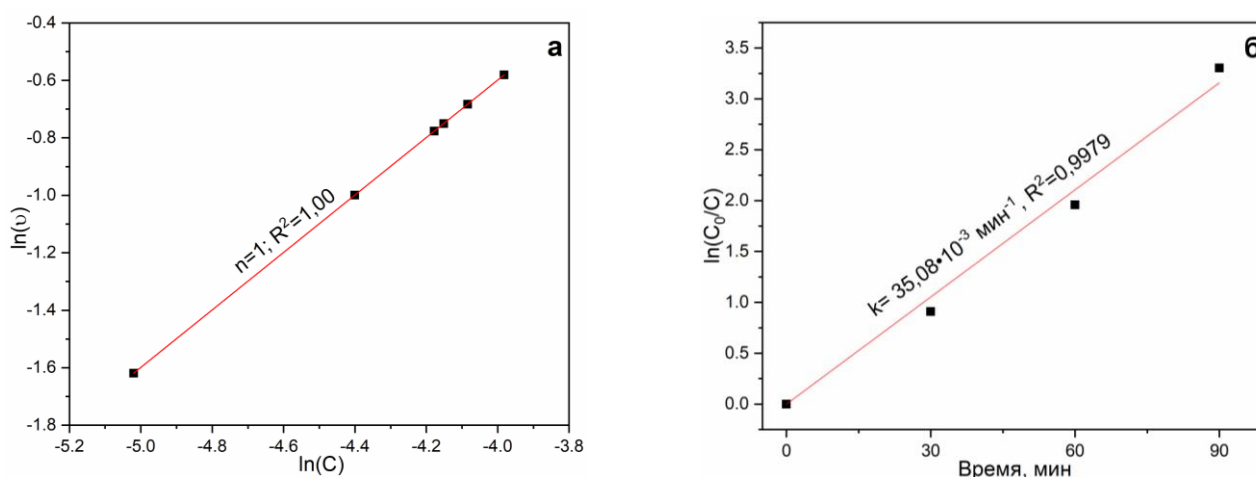


Рисунок 3 – а) Графическая зависимость $\ln(C_0/C) - t$, б) графическая зависимость $\ln v - \ln C$

В работах [20] и [21] показано, что на скорость разложения органического вещества влияют процессы адсорбции растворителя, промежуточных веществ и продуктов реакции. С учетом вышеизложенных условий, уравнение (12) можно представить в следующем виде:

$$r_{OrII} = \frac{k_p I_{abs} K_{OrII} [OrII]}{1 + K_{OrII} [OrII]_0} \quad (13)$$

где, $K_{OrII} [OrII]_0 = K_{OrII} [OrII] + \sum K_i C_i$, в этом уравнении K_i константа адсорбционного равновесия растворителя, промежуточных веществ и продуктов.

Упростив уравнение (13), получаем кинетическую модель Ленгмюра-Хиншельвуда, которая описывает реакцию псевдо-первого порядка:

$$r_{OrII} = \frac{k_c K_{OrII} [OrII]}{1 + K_{OrII} [OrII]_0} = k_{ap} [OrII] \quad (14)$$

$$\text{где, } k_c = k_p I_{obs} \text{ и } k_{ap} = \frac{k_c K_{OrII}}{1 + K_{OrII} [OrII]_0}$$

Порядок реакций можно оценить путем изучения скорости реакций между супероксидным радикалом ($O_2^{\cdot -}$) и Orange II. Для проверки предложенной кинетической модели, в частности, определения порядка реакции, использовался дифференциальный метод Вант-Гоффа. Этот метод определения порядка реакции основан на анализе дифференцированной формы уравнения скорости: $v = k \cdot C^n$. График $\ln v$ в зависимости от $\ln C$ представлен на рисунке 3а, где тангенс угла наклона к оси $\ln C$ в линейной зависимости $\ln v - \ln C$ ($\tan \alpha = n$) соответствует порядку реакции. Из рисунка видно, что порядок реакции фотокаталитического разложения Orange II при облучении имитированным

солнечным светом в присутствии фотокатализатора TiO_2 равен 1,0 в диапазоне концентраций Orange II от 5 до 50 мг/л. Полученная линейная зависимость $\ln(C_0/C)$ от времени (t) (рисунок 3б) также свидетельствует о том, что реакцию фоторазложения Orange II можно отнести к реакции псевдо-первого порядка, константа которой равна $(35,1 \pm 1,3) \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Таким образом, предложенная кинетическая модель механизма фотокаталитического разложения Orange II с участием супероксидных радикалов согласуется с экспериментальными данными.

4. Заключение

Определение роли активных частиц кислорода в механизме фотокаталитического окисления красителя Orange II позволило разработать кинетическую модель, включающую образование фотогенерированных частиц и супероксид радикалов. Установленный псевдо-первый порядок реакции фотодеградациии красителя методом Вант-Гоффа согласуется с предложенной кинетической моделью.

Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта AP09057924 грантового финансирования Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан.

Литература

- 1 Chong M.N., Jin B., Chow C.W.K., and Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review // Water Res. – 2010. – Vol.44, Is.10. – P.2997-3027.
- 2 Miranda-García N., Suárez S., Sánchez B., Coronado J.M., Malato S., Maldonado M.I. Photocatalytic degradation of

- emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO₂ in a solar pilot plant // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2011. – Vol.103, Is.3-4. – P.294-301.
- 3 Carp O., Huisman C. L., Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide // *Progress in solid state chemistry*. – 2004. – Vol.32, Is.1-2. – P.33-177.
- 4 Wang Y., Wang Q., Zhan X., Wang F., Safdar M., He J. Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review // *Nanoscale*. – 2013. – Vol.5, Is.18. – P.8326-8339.
- 5 Guo Q., Zhou C., Ma Z., Yang X. Fundamentals of TiO₂ photocatalysis: concepts, mechanisms, and challenges // *Advanced Materials*. – 2019. – Vol.31, Is.50. – ID.1901997.
- 6 Magalhães P., Andrade L., Nunes O.C., Mendes A. Titanium dioxide photocatalysis: Fundamentals and application on photoinactivation // *Reviews on Advanced Materials Science*. – 2017. – Vol.51, Is.2. – P.91-129
- 7 Chen C., Ma W., Zhao J. Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation // *Chemical Society Reviews*. – 2010. – Vol.39, Is.11. – P.4206-4219.
- 8 Martin S.T., Lee A.T., Hoffmann M.R. Chemical mechanism of inorganic oxidants in the TiO₂/UV process: increased rates of degradation of chlorinated hydrocarbons // *Environmental science & technology*. – 1995. – Vol.29, Is.10. – P.2567-2573.
- 9 Lawless D., Serpone N., Meisel D. Role of hydroxyl radicals and trapped holes in photocatalysis. A pulse radiolysis study // *Journal of Physical Chemistry*. – 1991. – Vol.95, Is.13. – P. 5166-5170.
- 10 Serpone N., Texier I., Emeline A.V., Pichat P., Hidaka H., Zhao J. Post-irradiation effect and reductive dechlorination of chlorophenols at oxygen-free TiO₂/water interfaces in the presence of prominent hole scavengers // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2000. – Vol.136, Is.3. – P.145-155.
- 11 Pastrana-Martínez L.M., Faria J.L., Doña-Rodríguez J.M., Fernández-Rodríguez C., Silva A.M.T. Degradation of diphenhydramine pharmaceutical in aqueous solutions by using two highly active TiO₂ photocatalysts: Operating parameters and photocatalytic mechanism // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2012. – Vol.113. – P.221-227.
- 12 Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis // *Chemical reviews*. – 1995. – Vol.95, Is.1. – P.69-96.
- 13 Daneshvar N., Rabbani M., Modirshahla N., Behnajady M.A. Kinetic modeling of photocatalytic degradation of Acid Red 27 in UV/TiO₂ process // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2004. – Vol.168, Is.1-2. – P.39-45.
- 14 Meng A., Zhang L., Cheng B., Yu J. Dual cocatalysts in TiO₂ photocatalysis // *Advanced Materials*. – 2019. – Vol.31, Is.30. – ID.1807660.
- 15 Abdullah H., Khan M.M.R., Ong H.R., Yaakob Z. Modified TiO₂ photocatalyst for CO₂ photocatalytic reduction: an overview // *Journal of CO2 Utilization*. – 2017. – Vol.22. – P.15-32.
- 16 Shayegan Z., Lee C. S., Haghghat F. TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase—A review // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – Vol.334. – P.2408-2439.
- 17 Beranek R., Kisch H. Surface-modified anodic TiO₂ films for visible light photocurrent response // *Electrochemistry communications*. – 2007. – Vol.9, Is.4. – P.761-766.
- 18 Konstantinou I.K., Albanis T.A. Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2003. – Vol.42, Is.4. – P.319-335.
- 19 Tulebekov Y., Orazov Z., Satybaldiyev B., Snow D., Schneider R., Uralbekov B. Reaction steps in heterogeneous photocatalytic oxidation of toluene in gas phase — A Review // *Molecules*. – 2023. – Vol.28, Is.18. – ID.6451.
- 20 Al-Ekabi H., Serpone N. Kinetics studies in heterogeneous photocatalysis. I. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over titania supported on a glass matrix // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1988. – Vol.92, Is.20. – P.5726-5731.
- 21 Chan Y.C., Chen J.N., Lu M.C. Intermediate inhibition in the heterogeneous UV-catalysis using a TiO₂ suspension system // *Chemosphere*. – 2001. – Vol.45, Is.1. – P.29-35.

References

- 1 Chong MN, Jin B, Chow CWK, Saint C (2010) *Water Res* 44:2997-3027. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>
- 2 Miranda-García N, Suárez S, Sánchez B, Coronado JM, Malato S, Maldonado MI (2011) *Appl Catal B-Environ* 103:294-301. <http://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.01.030>
- 3 Carp O (2004) *Prog Solid State Chem* 32:33-177. <http://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>
- 4 Wang Y, Wang Q, Zhan X, Wang F, Safdar M, He J (2013) *Nanoscale* 5:8326-8339. <http://doi.org/10.1039/c3nr01577g>
- 5 Guo Q, Zhou C, Ma Z, Yang X (2019) *Adv Mater* 31:e1901997. <http://doi.org/10.1002/adma.201901997>
- 6 Magalhães P, Andrade L, Nunes OC, Mendes A (2017) *Rev Adv Mater Sci* 51(2):91-129
- 7 Chen C, Ma W, Zhao J (2010) *Chem Soc Rev* 39:4206-4219. <http://doi.org/10.1039/b921692h>
- 8 Martin ST, Lee AT, Hoffmann MR (1995) *Environ Sci Technol* 29(10):2567-2573. <http://doi.org/10.1021/es00010a017>
- 9 Lawless D, Serpone N, Meisel D (1991) *J Phys Chem* 95(13):5166-5170. <http://doi.org/10.1021/j100166a047>
- 10 Serpone N, Texier I, Emeline AV, Pichat P, Hidaka H, Zhao J (2000) *J Photoch Photobio A* 136:145-155. [http://doi.org/10.1016/S1010-6030\(00\)00348-8](http://doi.org/10.1016/S1010-6030(00)00348-8)
- 11 Pastrana-Martínez LM, Faria JL, Doña-Rodríguez JM, Fernández-Rodríguez C, Silva AMT (2012) *Appl Catal B-Environ* 113-114:221-227. <http://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.11.041>
- 12 Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW (1995) *Chem Rev* 95:69-96. <http://doi.org/10.1021/cr00033a004>

- 13 Daneshvar N, Rabbani M, Modirshahla N, Behnajady MA (2004) *J Photoch Photobio A* 168:39-45. <http://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.05.011>
- 14 Meng A, Zhang L, Cheng B, Yu J (2019) *Adv Mater* 31(30):1807660. <http://doi.org/10.1002/adma.201807660>
- 15 Abdullah H, Khan MMR, Ong HR, Yaakob Z (2017) *J CO₂ Util* 22:15-32. <http://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.08.004>
- 16 Shayegan Z, Lee C, Haghghat F (2018) *Chem Eng J* 334:2408-2439. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.153>
- 17 Beranek R, Kisch H (2007) *Electrochem Commun* 9:761-766. <http://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.11.011>
- 18 Konstantinou IK, Albanis TA (2003) *Appl Catal B-Environ* 42:319-335. [http://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00266-7](http://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00266-7)
- 19 Tulebekov Y, Orazov Z, Satybaldiyev B, Snow D, Schneider R, Uralbekov B (2023) *Molecules* 28:6451. <http://doi.org/10.3390/molecules28186451>
- 20 Al-Ekabi H, Serpone N (2002) *J Phys Chem* 92:5726-5731. <http://doi.org/10.1021/j100331a036>
- 21 Chan Y, Chen J, Lu M (2001) *Chemosphere* 45:29-35. [http://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00009-1](http://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00009-1)