

УДК 544.022, 541.145

<https://doi.org/10.15407/kataliz2024.35.041>

Доповані неметалами наноструктури TiO_2 : одержання, стан допантів, властивості

Наталія І. Романовська, Петро А. Манорик

*Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського Національної академії наук України
просп. Науки, 31, Київ, 03028, Україна, e-mail: nat.romanovska@gmail.com*

В даній роботі використано плавикову кислоту та гідрофторид амонію, як прекурсори фтору, та тіосечовину і сірчану кислоту, як прекурсори сірки та проведено порівняння фазового складу, морфології, текстури, електронної будови допованих неметалами наноструктур TiO_2 , розглянуто хімічний стан допантів в одержаних матеріалах та досліджено вплив зазначених факторів на фотокаталітичну активність в процесах фотодеградації складних органічних сполук на прикладі антибіотика тетрациклінового ряду - доксицикліну. Показано, що плавикова кислота та тіосечовина зумовлюють формування кристалічної фази анатазу, тоді як при низьких співвідношеннях гідрофториду амонію до бутоксиду титану формується гетероструктури анатазу з брукітом, а при високих співвідношеннях сірчаної кислоти до бутоксиду титану спостерігається формування кристалічної фази титаніл сульфату. Встановлено, що плавикова кислота зумовлює формування частинок пластинчастої морфології, а наявність сірчаної кислоти в золь-гель реакційній суміші приводить до формування частинок сфероїдальної морфології, які при невеликих співвідношеннях сірчаної кислоти до бутоксиду титану формують нещільноагломеровані частинки сфероїдальної морфології, які сформовані з кристалітів анатазу. Досліджено фотокаталітичну активність кодованих наноструктур TiO_2 в процесі фотодеградації доксицикліну при опроміненні світлом УФ- та видимого діапазону та встановлено, що при опроміненні світлом УФ-діапазону активність, в основному, залежить від фазового складу і розмірів кристалітів, тоді як при опроміненні світлом видимого діапазону активність залежить від вмісту міжвузлових допантів, які підвищують чутливість матеріалів до видимого світла. Встановлено, що отримані в присутності гідрофториду амонію кодовані азотом, вуглецем і фтором наноструктури TiO_2 характеризуються наявністю поверхневих Ti-F груп та міжвузлового вуглецю і поверхневого карбонату, тоді як отримані в присутності тіосечовини кодовані вуглецем і сіркою TiO_2 наноструктури після гідротермальної обробки містять Ti-SH групи, які в результаті кальцинування при 450 °C окиснюються з утворенням міжвузлової сірки (S^{6+}) та поверхневого сульфату.

Ключові слова: діоксид титану, допування, сірка, фтор, фотокаталіз, доксициклін

Матеріали на основі діоксиду титану (TiO_2) є одними з найбільш широко використовуваних фотокаталізаторів [1-3], завдяки поєднанню притаманних їм важливих властивостей, таких як здатність під дією квантів УФ-світла генерувати розділені заряди електрон/дірка (e^-/h^+), реакційна здатність та хімічна стабільність, нетоксичність, біосумісність [1-3]. Фотокаталізатори на основі TiO_2 використовують для різних практичних застосувань, таких як фотокаталітичне очищення від забруднюючих речовин повітря та води [1-3], каталіз [1-2], фотоелектрокаталіз [1-2], фотокаталітичне одержання водню [2-5], та іншого «сонячного» палива [2-4], сонячні [2-4], та паливні [2] комірки, хімічні джерела струму [2, 4], фотовольтаїка [2, 5], суперконденсатори [2-4], поверхні, що мають антисептичні [4, 6, 7], протитуманні властивості [6] та здатні самоочищуватись [5, 6]. Незважаючи на те, що у TiO_2 є багато переваг, порівняно з іншими напівпровідниковими фотокаталізаторами, його широка заборонена зона (3.2 eV для анатазу) обмежує застосування TiO_2 УФ-областю електромагнітного спектру ($\lambda \leq 387.5$ нм) [1-3], що негативно впливає на комерціалізацію TiO_2 фотокаталізаторів [2, 5]. Крім того, для TiO_2 є характерною швидка рекомбінація фотогенерованих носіїв заряду, яка знижує квантову ефективність фотокаталітичного процесу [1-3]. Найбільш фотокаталітично активна фаза анатазу є

термостабільною при температурах $< 600\text{ }^\circ\text{C}$ і трансформується в рутил, що також обмежує його застосування [5, 6], тому основні зусилля щодо покращення властивостей TiO_2 як фотокаталізатора спрямовані, перш за все, на зміни його оптичних властивостей в сенсі розширення діапазону його спектральної чутливості у видиму область для забезпечення його здатності генерувати пари електрон/дірка при опроміненні світлом видимого діапазону ($\lambda > 400\text{ nm}$) [2, 5]. Не менш важливим є також забезпечення ефективного розділення фотогенерованих зарядів для уповільнення їх рекомбінації, яка істотно зменшує квантову ефективність використання світла і є однією з головних вад TiO_2 як фотокаталізатора [2, 5]. Для підвищення квантової ефективності важливим також є забезпечення максимального поглинання падаючих на поверхню фотокаталізатора TiO_2 квантів світла, що досягається варіюванням морфології частинок [2, 5]. На сьогодні, для усунення цих недоліків і розширення сфер практичного застосування TiO_2 запропоновано ряд підходів, у кожного з яких є свої переваги та недоліки [1-6]. Зокрема, запропоновано сенсibilізацію барвниками, допування катіонами металів, неметалами, формування гетероструктур (гетеропереходів), що складаються з двох і більше напівпровідників (оксидів та/або сульфідів) з різною шириною забороненої зони, формування композитів TiO_2 з наночастинками благородних металів й напівпровідників, з вуглецевими матеріалами різної морфології (нанотрубками, графеном тощо), з квантовими точками, а також різні варіанти поєднання цих методів [1-6]. Серед існуючих підходів допування та кодопування TiO_2 неметалами, такими як C, N, S, F, є набагато ефективнішим порівняно з іншими методами, оскільки допування неметалами не тільки забезпечує зміщення краю смуги поглинання у видиму область, але й зменшує рекомбінацію e^- та h^+ [3-5, 8-9], тому цей підхід розглядається як один із самих перспективних [3-5, 8-9]. Основна ідея допування TiO_2 неметалами полягає у зміщенні його оптичного поглинання з ультрафіолетової (290-400 nm) у видиму область (400-700 nm), а також у створенні в TiO_2 центрів захоплення e^- та h^+ або поверхонь, на яких відбувається їх розділення [2-5]. Кодопування TiO_2 неметалами надає додаткові переваги у цій царині завдяки можливості одночасного модифікування валентної зони та зони провідності [5].

Згідно сучасних уявлень, допування неметалами може бути замісним (заміщення кисню або титану в ґратці), міжвузловим (атом допанту зв'язаний з атомом титану через атом (або атоми) кисню в ґратці, змішаним (замісне з міжвузловим), а також поверневим (карбонат та сульфат йони на поверхні).

В даній роботі представлені результати синтезу кодопованих неметалам наноструктур TiO_2 (НМ- TiO_2) та їх основні характеристики, а саме фазовий склад, морфологія, адсорбційні та спектральні характеристики та їх фотокаталітична активність в процесах деградації складних органічних сполук при опроміненні світлом видимого, а також ультрафіолетового діапазону. Окремо розглянуто хімічний стан допантів в синтезованих матеріалах та перетворення в процесі синтезу та постсинтетичної обробки.

Експеримент

Синтез кодопованих наноструктур TiO_2 проводили гідротермальним золь-гель методом з наступним кальцинуванням. Як джерело фтору використовували HF [10], NH_4HF_2 [11], а як джерело сірки використовували тиосечовину [12] та сірчану кислоту [13]. Зразки маркували (X) $\text{C}_x\text{F}_{\text{HF}}-\text{TiO}_2$ (T_1/T_2), (X) $\text{C}_x\text{N}_y\text{F}_{\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}}-\text{TiO}_2$ (T_1/T_2), (X) $\text{C}_x\text{S}_{\text{TU}}-\text{TiO}_2$ (T_1/T_2), (X) $\text{C}_x\text{S}_{\text{H}_2\text{SO}_4}-\text{TiO}_2$ (T_1/T_2), де X – мольне

співвідношення прекурсорів допантів (HF, NH₄HF₂, (NH₂)₂CS, H₂SO₄)/Ti(OBu)₄, а T₁ - температура гідротермальної обробки, T₂ - температура кальцинування.

Фазовий склад синтезованих матеріалів досліджували на рентгенівському дифрактометрі «D8 ADVANCE» («Bruker») з CuK_α-випромінюванням ($\lambda = 1.54184$ нм) в діапазоні кутів $2\theta = 10-80^\circ$ з кроком $2\theta = 0.05^\circ$ та накопиченням сигналу протягом 3 сек/крок. Положення піків визначали з точністю $2\theta = 0.03^\circ$ з врахуванням неточності юстування приладу, що визначалось за положенням внутрішнього еталону (кремній з періодом ґратки $a = 0.54307$ нм). Розмір кристалітів анатазу розраховували за рівнянням Дебая-Шеррера. Вміст кристалічної фази анатазу розраховували методом порівняння площі рефлексу зразка з відомим вмістом кристалічної фази з площею рефлексу досліджуваного зразка. Вміст рутилу розраховували за методикою, описаною в [11-13].

Для дослідження морфології синтезованих матеріалів методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) готували суспензію порошку в етанолі, яку дозатором наносили на латунні столики, висушували на повітрі і напиляли на поверхню зразків золото. Електронні мікрофотографії реєстрували на скануючому електронному мікроскопі JSM-6060 LA («JEOL») при прискорюючій напрузі 30 кВ.

Для дослідження морфології синтезованих матеріалів методом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) суспензію зразка в етанолі піддавали УЗ-обробці протягом 30 хв, потім мікродозатором наносили на мідні сіточки, покриті аморфною вуглецевою плівкою, і висушували на повітрі. Мікрофотографії ПЕМ отримували на мікроскопі JEM 1230 («JEOL») при прискорюючій напрузі 100 кВ.

Структурні властивості одержаних зразків досліджували об'єметричним методом адсорбції азоту при 77 К, використовуючи аналізатор пористих матеріалів «Sorptomatic-1990». В роботі ізотерми адсорбції/десорбції азоту представлені як залежності об'єму адсорбату ($V_{\text{адс}}$), який поглинуто зразком, від відносного тиску його парів (p/p_s). Адсорбційні параметри синтезованих матеріалів визначали порівняльним методом *t-plot* з використанням стандартних ізотерм для непористих речовин (об'єм мікропор $V_{\text{мікро}}$ та мезопор $V_{\text{мезо}}$, питома поверхня мезопор $S_{\text{мезо}}$). Загальну питому поверхню $S_{\text{БЕТ}}$ оцінювали за рівнянням БЕТ. Розмір мезопор визначали методом Барнетта-Джонейра-Халенди (ВЈН). Перед вимірюванням зразки дегазували протягом тривалого часу при заданій температурі (120, 180, 320, 450 °С).

ІЧ-спектри реєстрували на спектрометрі SPECTRUM ONE (Perkin Elmer), в таблетках KBr зі співвідношенням зразок / KBr $\sim 1 / 100$.

Спектри дифузного відбиття реєстрували на спектрофотометрі Evolution 600 («Thermoscientific») в діапазоні 200-900 нм. Спектри поглинання розчинів реєстрували на спектрофотометрі Specord 210 («Analytic Jena») в діапазоні 200-1100 нм.

Термограми зразків одержували на дериватографі Shimadzu DTG-60H. Досліджуваний зразок змішували з $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ і нагрівали на повітрі зі швидкістю 10 °С/хв від кімнатної до 800 °С.

Аналіз летких продуктів десорбції проводили шляхом нагрівання кварцової ампули, з'єднаної з квадрупольним мас-спектрометром (MX7304A («SELMi»)) з йонізацією електронів 70 еВ. Зразок нагрівали рівномірно зі швидкістю 14 °С/хв від 14 до 800 °С і реєстрували мас-спектри газової фази. Результати дослідження представлені у вигляді ТПД-МС профілів в координатах «інтенсивність сигналу в мас-спектрі – температура» при заданому співвідношенні маса / заряд (m/z).

Спектри рентгенфотоелектронної спектроскопії реєстрували на спектрометрі ESCALAB 250Xi («Thermo Scientific»), обладнаному монохроматичним AlK_{α} рентгенівським джерелом ($h\nu = 1486.68$ eV). Зразки попередньо відкачували у вакуумі протягом доби до досягнення в камері тиску $5\text{-}8 \cdot 10^{-10}$ мбар. Спектри високого розділення реєстрували при енергії пропускання аналізатора 20 eV, який забезпечує спектральне розділення 0.5 eV.

Спектри ЯМР на ядрах ^{19}F реєстрували на спектрометрі Bruker Avance II MAS II 400MHz (Bruker, Germany) при частоті 100 МГц. Для отримання ^{19}F ЯМР спектрів суспензії порошків зразків в розчині КОН змішували з дейтерованим диметилсульфоксидом в об'ємному співвідношенні 1÷5.

Вміст вуглецю, водню, азоту визначали на елементному C,H,N-аналізаторі Carlo Erba 1106.

Дослідження фотокаталітичної активності зразків

0.010 г зразка суспендували в 10 мл водного розчину доксицикліну ($5.0 \cdot 10^{-5}$ М), і залишали на ніч для встановлення сорбційної рівноваги. Суспензії зразків опромінювали світлом ультрафіолетового діапазону ($\lambda = 365$ нм) люмінесцентною лампою Delux 26W та видимого діапазону LED лампою Maxus 8 W, обладнаною світлофільтром, який пропускає світло з $\lambda > 400$ нм, з інтенсивністю випромінювання біля поверхні суспензії відповідно 0.05 мВт/см² і 2 мВт/см², яку визначали за допомогою 91150V Reference Cell and Meter (Newport) на відстані 40 см, що відповідає відстані від лампи до поверхні суспензії. Через визначені проміжки часу після опромінювання відбирали аліквоту суспензії, центрифугували протягом 20 хв, і реєстрували спектри поглинання розчинів в діапазоні 200-1100 нм.

Результати та їх обговорення

Фазовий склад, морфологія та текстура кодопованих неметалами наноструктур TiO_2

Використання різних прекурсорів допанів при синтезі наноструктур НМ- TiO_2 , як правило, призводить до формування кристалічної фази анатазу, але вміст фази та розміри кристалітів залежать від прекурсорів неметалів та умов синтетичної та постсинтетичної обробки.

Показано, що в присутності HF золь-гель реакційній суміші (ЗГРС) формується кристалічна фаза анатазу (рис. 1 а), але характеристичний рефлекс (200) звужується, а характеристичний рефлекс (004) уширюється, відносно недопованого анатазу, що свідчить про формування в присутності HF наноструктур TiO_2 у вигляді пластинок з високим вмістом високоенергетичних граней (001) [14]. Після кальцинування при 450 °C (рис. 1 б) зменшується ширина рефлексу (004) і зростає інтенсивність інших характеристичних рефлексів анатазу. Крім того, в некальцинованих зразках зафіксовано утворення невеликої кількості $TiOF_2$ (JCPDS 08-0060) (рис. 1 в), який руйнується в процесі кальцинування (рис. 1 г). Розміри кристалітів анатазу практично не змінюються. Виходячи з викладеного можна вважати, що використання плавикової кислоти при синтезі TiO_2 дозволяє отримувати наноструктури пластинчастої морфології, яка формується завдяки блокуванню росту кристалу уздовж осі (001) фторид-іоном [15] Разом з тим, висока токсичність і леткість HF зумовлює пошук нових підходів до одержання подібних наноструктур TiO_2 , але використовуючи фториди, наприклад фториди та гідрофториди амонію.

В дифрактограмах зразків, отриманих з ЗГРС в присутності $NH_4F \cdot HF$, спостерігається набір характеристичних рефлексів, які можна віднести до кристалічної фази анатазу (JCPDS 21-1272), але в дифрактограмах зразків (0)C- $TiO_2(180/0)$ (рис. 1 д, крива 1) та (0.05) C,N, $F_{NH_4F \cdot HF}$ - $TiO_2(180/0)$

(рис. 1 д, крива 2) спостерігається поява рефлексу при 30.6° , який можна віднести до кристалічної фази брукіту (JCPDS29-1360). Ширина характеристичних рефлексів при збільшенні X зменшується, тоді як інтенсивність зростає. Розраховані за рівнянням Дебая-Шеррера розміри кристалітів зростають від 8 до 12 нм, тоді як вміст кристалічної фази анатазу досягає близько 55 % (табл. 1). Після кальцинування зразків при 450°C спостерігається зменшення ширини та зростання інтенсивності характеристичних рефлексів (рис. 1 е). Розміри кристалітів зростають від 10 до 17 нм, а вміст анатазу досягає 90-95 % (табл. 1). В той же час, в $(0)\text{C-TiO}_2(180/450)$ (рис. 1 е, крива 1) зберігається 15 % брукіту, а вміст анатазу зростає до 80 % і зростають розміри кристалітів (табл. 1), а в $(0.05)\text{C,N,F}_{\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}}\text{-TiO}_2(180/450)$ (рис. 1 е, крива 2) зростає вміст анатазу до 95 % і розміри кристалітів до 16 нм, а брукіт не ідентифікується (табл. 1). Як видно з табл. 1, в $(X)\text{C,N,F}_{\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}}\text{-TiO}_2(180/T_{\text{r}})$ із зростанням X , як і в результаті кальцинування, вміст анатазу і розміри кристалітів практично не змінюються, а фаза брукіту утворюється лише за відсутності фториду в РС або при $X \leq 0.05$. Це можна пояснити впливом фторид-іонів, оскільки, як відомо, фторид-йони стримують формування кристалічної фази брукіту [16], [17], каталізують перетворення брукіту в анатаз і зумовлюють посилення росту кристалітів анатазу шляхом адсорбції на поверхні TiO_2 [18]. Звідси видно, що використання невеликих концентрацій фториду в РС все ж дозволяє отримати доповані фтором гетеронаноструктури (A/B) TiO_2 .

Введення тіосечовину в ЗГРС при синтезі наноструктур TiO_2 зумовлює формування кристалічної фази анатазу (рис. 1 є) з розміром кристалітів 9-11 нм, що може бути зумовлено зменшенням кількості місткових ацетатних груп, які, як відомо [19], [20], блокують процес кристалізації анатазу і утворення нових сірку- і вуглецьвмістних містків. Вміст кристалічної фази анатазу (A, %) в зразку $(0)\text{C,S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2(120/450)$, становить 85 %, а при зростанні X вміст анатазу зменшується з 95 % ($X = 0.17$) до 65 % в ($X = 0.67$) (табл. 1). Зменшення A, % в $(X)\text{C,S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2(120/450)$ зі зростанням X можна пояснити збільшенням в кількості допантів (C, S), які формують структуру модифікованого ацетатом аморфного титан оксидного полімеру (МААТП) в складі, наприклад, ацетатних, ольних або сульфатних (чи інших) груп на стадії золь-гель і ГТО. Частковий розклад МААТП в процесі кальцинування призводить до утворення ниток аморфного титаноксидного полімеру, з якого в результаті конденсації і кристалізації утворюється анатаз.

В присутності сірчаної кислоти спостерігається утворення кристалічної фази анатазу (JCPDS № 21-1272) (рис. 1 ж, крива 1-3), а при $X = 0.96$ крім того, для зразка $(0.96)\text{C,S}_{\text{H}_2\text{SO}_4}\text{-TiO}_2(120/370)$ (рис. 1 ж, крива 4 (врізка)) в дифрактограмі наявні рефлекси, які можна віднести кристалічної фази титаніл сульфату ((JCPDS № 14-0503), яка, ймовірно, утворена в результаті взаємодії надлишку сірчаної кислоти з Ti-OH групами [13], які утворюються в процесі гідролізу прекурсора титану, з утворення в процесі ГТО та кальцинування TiOSO_4 . Утворення титаніл сульфату в зразках з меншим X також можливе, але в дифрактограмах він погано детектується через невеликий вміст кристалічної складової.

Таким чином, використання фтор- та сірчувмісних сполук в золь-гель синтезі допованих неметалами наноструктур TiO_2 зумовлює формування кристалічної фази анатазу з розмірами кристалітів близько 10 нм, але в присутності гідрофториду амонію можливе утворення гетероструктур складу анатаз/брукіт, а перевищення оптимального співвідношення прекурсорів $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ti}(\text{OBu})_4$ призводить до утворення кристалічної фази титаніл сульфату.

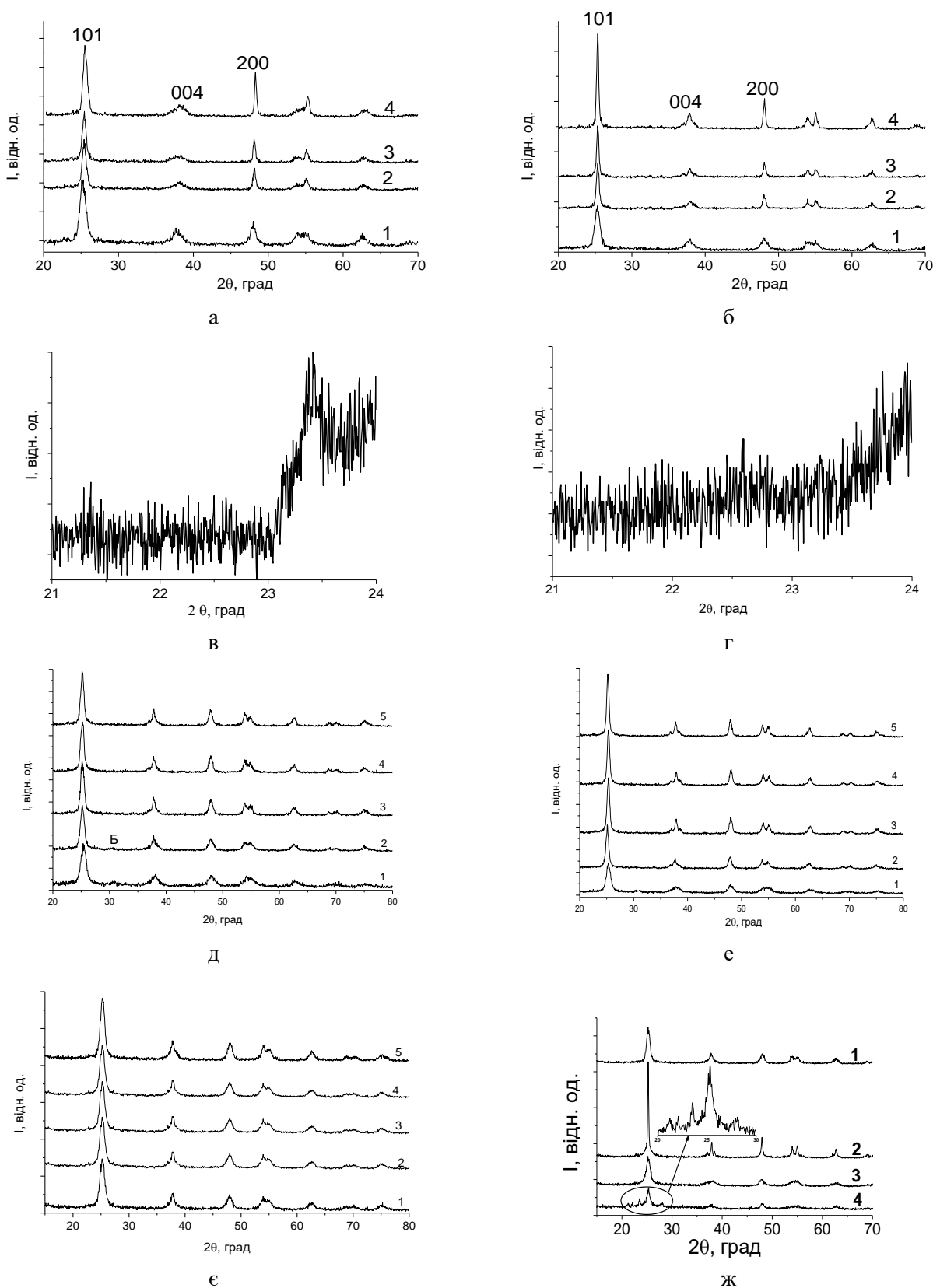


Рис. 1. Дифрактограми зразків $(X)C,F_{HF}-TiO_2(180/0)$ (а) та $(X)C,F_{HF}-TiO_2(180/450)$ (б), де $X = 0$ (1); 0.62 (2); 0.92 (3); 1.54 (4), та свіжесинтезованого зразка (1.54) $C,F_{HF}-TiO_2(180/0)$ (в) і після кальцинування (1.54) $C,F_{HF}-TiO_2(180/450)$ (г), записані при малій швидкості сканування; зразків $(0)C-TiO_2(180/0)$ (д) (1) та $(X)C,N,F_{NH_4F}-HF-TiO_2(180/0)$ (д) при X : 0.05 (2); 0.11 (3); 0.16 (4); 0.21 (5) та зразків $(0)C-TiO_2(180/450)$ (е) (1) та $(X)C,N,F_{NH_4F}-HF-TiO_2(180/450)$ (е) при X : 0.05 (2); 0.11 (3); 0.16 (4); 0.21 (5); зразків $(X)C,S_{TU}-TiO_2(120/450)$ (е) при $X = 0$ (1); 0.17(2); 0.33(3); 0.50(4); 0.67(5); зразків $(X)C,S_{H_2SO_4}-TiO_2(120/370)$ (ж) при $X = 0$ (1); 0.32 (2); 0.64 (3); 0.96 (4)

Таблиця 1. Фазовий склад та розміри кристалітів NM-TiO₂ до та після кальцинування

	180/0		180/450	
	A, %	d, нм	A, %	d, нм
$X=HF/ Ti(BuO)_4$				
(0)C,F _{HF} -TiO ₂	61	10	48	14
(0.62)C,F _{HF} -TiO ₂	48	15	50	20
(0.92)C,F _{HF} -TiO ₂	50	14	57	24
(1.23)C,F _{HF} -TiO ₂	65	13	64	23
(1.54)C,F _{HF} -TiO ₂	68	13	70	23
$X=NH_4F \cdot HF/ Ti(BuO)_4$				
(0)C -TiO ₂ (180/0)	65 (15 Б)	8	80 (15 Б)	10
(0.05) C,N,F _{NH4F·HF} -TiO ₂	52 (5 Б)	10	95	16
(0.11) C,N,F _{NH4F·HF} -TiO ₂	55	12	92	15
(0.16) C,N,F _{NH4F·HF} -TiO ₂	55	12	90	16
(0.21) C,N,F _{NH4F·HF} -TiO ₂	55	12	90	17
$X=TU/ Ti(BuO)_4$				
(0) C,S _{TU} -TiO ₂ (120/450)			85	9
(0.17) C,S _{TU} -TiO ₂ (120/450)			95	10
(0.33) C,S _{TU} -TiO ₂ (120/450)			90	10
(0.50) C,S _{TU} -TiO ₂ (120/450)			75	11
(0.67) C,S _{TU} -TiO ₂ (120/450)			65	11
$X=H_2SO_4/ Ti(BuO)_4$				
(0) C,S _{H2SO4} -TiO ₂ (120/370)			50	11
(0.32) C,S _{H2SO4} -TiO ₂ (120/370)			95	40
(0.48) C,S _{H2SO4} -TiO ₂ (120/370)			30	10
(0.64) C,S _{H2SO4} -TiO ₂ (120/370)			30	10
(0.80) C,S _{H2SO4} -TiO ₂ (120/370)			20	8
(0.96) C,S _{H2SO4} -TiO ₂ (120/370)			20	8

Морфологія NM-TiO₂ залежить від прекурсорів допантив, його концентрації та умов синтезу і постсинтетичної обробки.

Показано, що в процесі ГТО без прекурсора фтору утворюються частинки сфероїдальної морфології з середнім діаметром близько 650 нм (рис. 2 а, б), тоді як в присутності HF в РС формуються сферичні частинки з розміром зерен 25-30 нм, які формують неоднорідні агрегати (рис. 2 в, г). Згідно даних ПЕМ (рис. 2 д, е) за відсутності HF в РС формуються сферичні частинки з середнім діаметром 10 нм, тоді як в присутності HF (рис. 2 є, ж) утворюються однорідні пластинки розміром ~ 30×30 нм квадратної форми, які, ймовірно, є фасетними наноструктурами діоксиду титану з відкритими (001) гранями, а після кальцинування їх форма змінюється до сфероподібної.

В ПЕМ зображенні синтезованих зразків спостерігається наявність сферичних частинок з середнім діаметром 8 нм в зразку (0)C-TiO₂(180/0) (рис. 3 д), а після кальцинування їх розміри в (0)C-TiO₂(180/450) збільшуються до 9 нм і з'являються квадратні частинки з розмірами 12×12 нм (рис. 3 е). Додавання в РС NH₄F·HF і збільшення X в поєднанні з ГТО зумовлює невелике зростання в зразках (X)C,N,F_{NH4F·HF}-TiO₂(180/0) для X=0.05 (рис. 3 є) розмірів частинок TiO₂ як сфероїдальних (14-16 нм), так і квадратних (14×14-15×14 нм). Після кальцинування цих зразків (рис. 3 ж) в (X)C,N,F_{NH4F·HF}-TiO₂(180/450) зростають розміри частинок прямокутної форми з оплавленими краями.

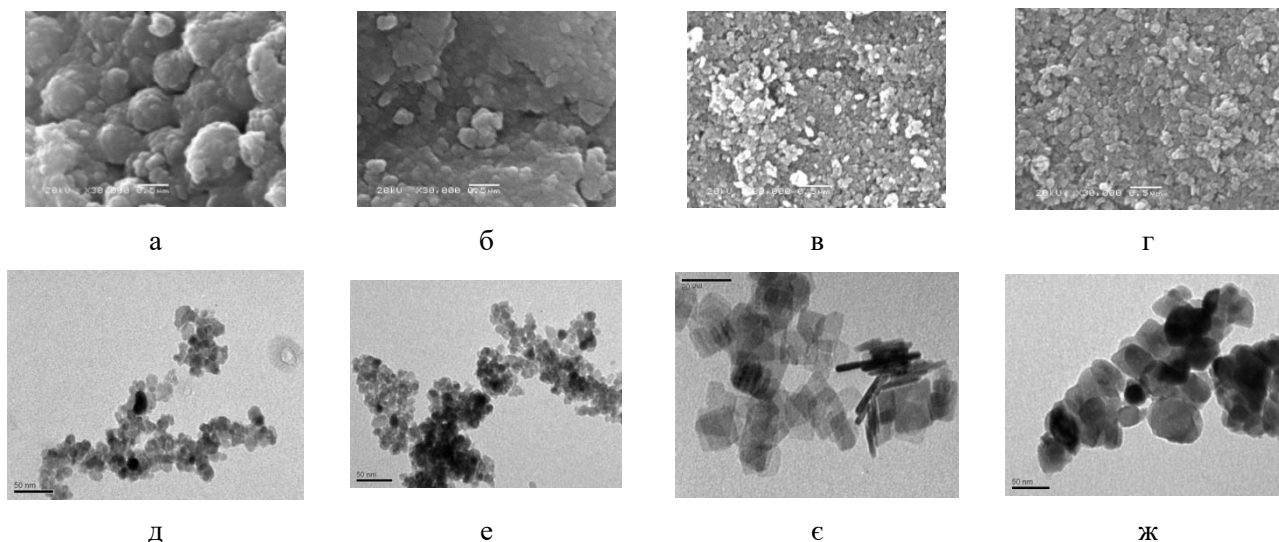


Рис. 2. Мікрофотографії SEM (а-г) та TEM (д-ж) свіжосинтезованих (0) C-TiO₂ (180/0) (а, д), (1.54)C,F_{HF}-TiO₂(180/0) (в, е) і кальцинованих зразків (0)C-TiO₂ (180/450) (б, е), (1.54) C,F_{HF}-TiO₂ (180/450) (г, ж)

Розміри частинок сфероїдальної морфології (рис. 3 в) також зростають для $X = 0.05-0.21$ від 14 до 22 нм. З одержаних SEM та ПЕМ результатів (рис. 3) видно, що додавання NH₄F·HF в ЗГРС при синтезі наноструктур TiO₂ дозволяє регулювати розміри і форму частинок з розмірами менше 100 нм шляхом зміни концентрації фтормісних сполук та наступної постсинтетичної обробки і кальцинування.

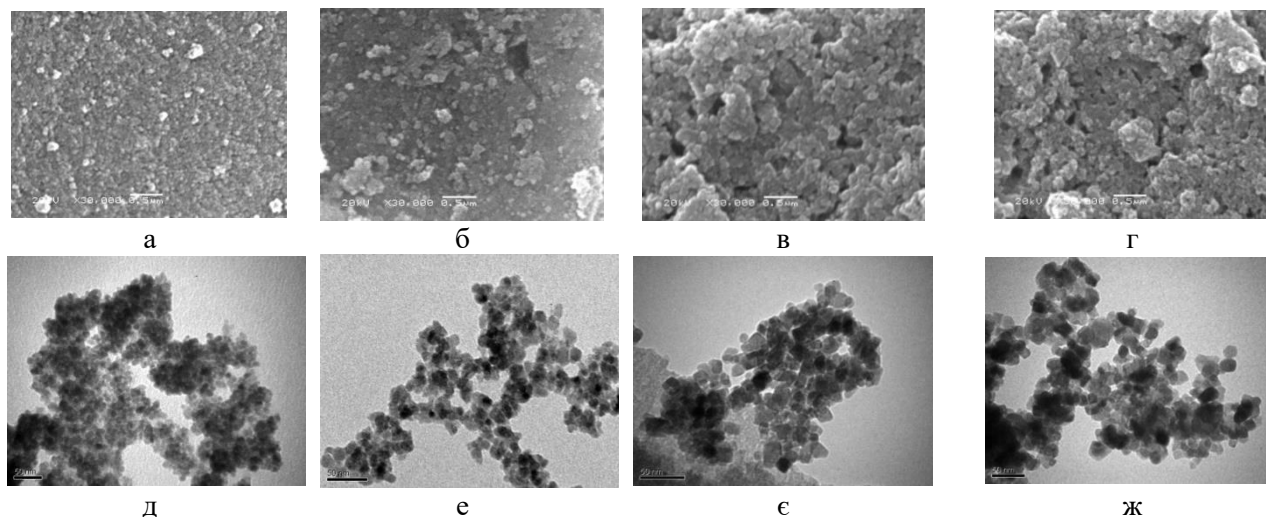


Рис. 3. SEM (а-г) та TEM (д-ж) зображення зразків (X) C,N,F_{NH4F·HF}-TiO₂ (180/T_к) після ГТО (а, в, д, е) та кальцинування при 450 °С (б, г, е, ж): (0)C-TiO₂ (180/T_к) (а, б, д, е); $X = 0.05$ (в, г, е, ж)

У ПЕМ зображеннях зразка (0) C,S_{TU}-TiO₂ (120/450) (рис. 4 а) спостерігаються сферичні частинки із середнім діаметром 9 нм, що узгоджується з результатами, розрахованими з рівняння Дебая-Шеррера (табл. 1). Присутність TU в РС обумовлює формування частинок кубичної і еліпсоїдної форми із середнім розміром 9 нм ($X = 0.17; 0.33; 0.67$, рис. 4 б, в, г), що дещо відрізняється від даних РФА (табл. 1), а відмінності обумовлені тим, що рівняння Дебая-Шеррера точніше описує сферичні частинки.

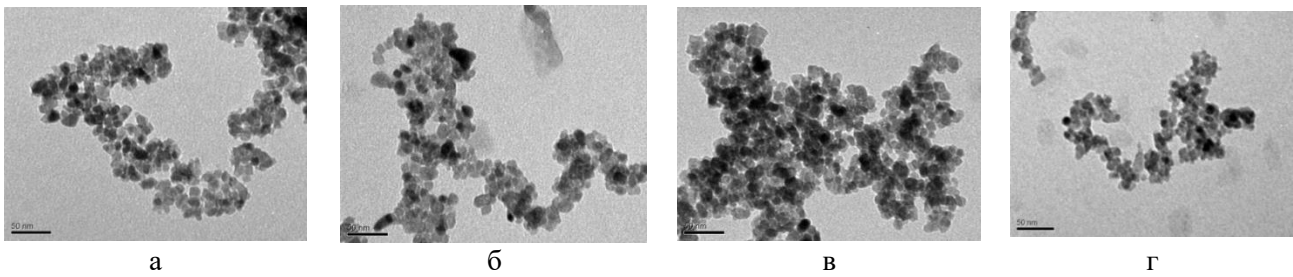


Рис. 4. ПЕМ зображення зразків (X) $C,S_{TU}-TiO_2$ (120/450) при $X = : 0$ (а); 0.17 (б); 0.33 (в); 0.67 (г)

З мікрофотографій СЕМ видно, що в РС без сірчаної кислоти утворюються сферичні частинки (рис. 5 а) з середнім розміром 60 нм. Додавання H_2SO_4 в РС зумовлює збільшення середнього розміру сферичних частинок в $(X)C,S_{H_2SO_4}-TiO_2(120/370)$ до 105 нм при $X = 0.32$ (рис. 5 б), до 580 нм при $X = 0.64$ (рис. 5 в), а при підвищенні $X \geq 0.80$ утворюються склоподібні частинки, розміри яких знаходяться в мікрометровому діапазоні ($X = 0.96$, рис. 5 г). Згідно даних ПЕМ (рис. 5 д), середній розмір кристалітів при $X = 0$ досягає 11 нм. Наявність сірчаної кислоти в ЗГРС зумовлює формування частинок сфероїдальної форми з середнім діаметром близько 96 нм, утворених з дрібних нещільно агрегованих кристалітів з середнім діаметром близько 10 нм в зразку (0.32) $C,S_{H_2SO_4}-TiO_2$ (120/370) (рис. 5 е). Збільшення X в ЗГРС до 0.48 призводить до зростання діаметру сферичних утворень до 170 нм і зменшення діаметра кристалітів до 8 нм (рис. 5 е), що, ймовірно, обумовлено наявністю сульфатних груп в аморфному титаноксидному гелі, які сповільнюють процес росту кристалітів [21]. Підвищення X в ЗГРС до 0.64 зумовлює формування сферичних частинок з середнім діаметром 470 нм, які покриті шаром аморфного матеріалу (рис. 5 е), а подальше збільшення X призводить до руйнування сферичних частинок і формування дрібних безформених частинок які покриті шаром аморфної фази, ймовірно, сумішшю аморфної і кристалічної фаз титанілсульфату (при $X = 0.96$, рис. 5 ж).

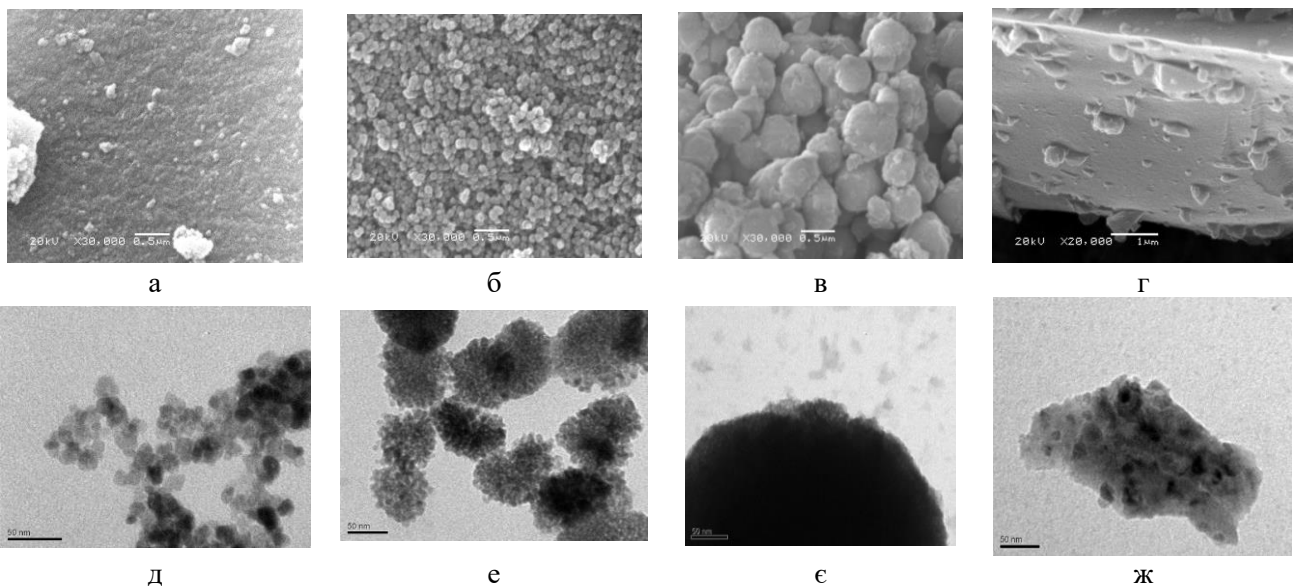


Рис. 5. СЕМ (а-г) і ПЕМ (д-ж) зображення зразків (X) $C,S_{H_2SO_4}-TiO_2$ (120/370) при $X = : 0$ (а, д); 0.32 (б, е); 0.64 (в, е); 0.96 (г, ж)

Показано, що додавання $NH_4F \cdot HF$ в ЗГРС при зростанні X , як і кальцинування, зумовлюють зменшення S_{BET} і S_{mezo} і збільшення d_{mezo} , порівняно зі зразком, синтезованим в тих же умовах, але без додавання сполук фтору (табл. 2).

Варіювання співвідношення X в РС з наступною ГТО та кальцинуванням при $450\text{ }^\circ\text{C}$ призводить до істотних змін параметрів пористої структури синтезованих в присутності тіосечовини матеріалів $(X)\text{C},\text{S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2(120/450)$ (табл. 2). Додавання TU в РС призводить до збільшення $S_{\text{мезо}}$, $S_{\text{БЕТ}}$ та $d_{\text{мезо}}$ без зміни $V_{\text{адс}}$ в $(0.17)\text{ C},\text{S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2(120/450)$, тоді як збільшення X в РС до 0.33 призводить до збільшення $d_{\text{мезо}}$, $V_{\text{адс}}$ і $S_{\text{БЕТ}}$ в $(0.33)\text{ C},\text{S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2(120/450)$ (табл. 2). Збільшення співвідношення X в ЗГРС до 0.67 призводить до зменшення $d_{\text{мезо}}$ і $V_{\text{адс}}$ в $(0,67)\text{ C},\text{S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2(120/450)$, порівнянно з $(0.33)\text{ C},\text{S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2(120/450)$, хоча $S_{\text{БЕТ}}$ не змінюється, однак, величина $S_{\text{мезо}}$ стає значно більшою, ніж відповідні величини для $(0.33)\text{ C},\text{S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2(120/450)$ (табл. 2).

Аналіз текстурних характеристик зразків $(X)\text{C},\text{S}_{\text{H}_2\text{SO}_4}\text{-TiO}_2(120/370)$ (табл. 2) показує, що в процесі ГТО золю і кальцинування гелю, модифікованого ацетатом (карбонатом) і сульфатом титаноксидного полімеру, утворюється мікро-мезопористий матеріал. Ізотерму зразка $(0)\text{ C},\text{S}_{\text{H}_2\text{SO}_4}\text{-TiO}_2(120/370)$ (рис. 6, крива 1), отриманого з ЗГРС без H_2SO_4 , можна віднести до IV типу (табл. 2), в якому пори утворені пустотами між кристалітами анатазу (рис. 5 д). Ізотерму зразка $(0.32)\text{C},\text{S}_{\text{H}_2\text{SO}_4}\text{-TiO}_2(120/370)$ (рис. 6, крива 2), отриманого в присутності сірчаної кислоти, можна також віднести до IV типу, проте, $d_{\text{мезо}}$ суттєво зменшується, порівнянно зі зразком, отриманим при $X = 0$. Величини текстурних характеристик для зразка істотно змінюються (табл. 2), а саме збільшується $S_{\text{зовн}}$, $S_{\text{БЕТ}}$, $S_{\text{мезо}}$ і $V_{\text{адс}}$, зменшується $d_{\text{мезо}}$, а мезопори меншого діаметру утворені нещільно агломерованими кристалітами анатазу, які утворюють сфероїдальні частки, тоді як мезопори (порожнини) більшого розміру сформовані такими частинками (рис. 5 е). Збільшення X в ЗГРС до 0.48 приводить до збільшення $S_{\text{зовн}}$, $S_{\text{БЕТ}}$, $V_{\text{адс}}$ та зменшення $d_{\text{мезо}}$, а пори в зразку утворюються з сфероїдальних частинок, сформованих з агрегованих кристалітів, що може бути зумовлено частковим заміщенням частини ацетатних груп на сульфатні і формування титаноксидного полімеру, модифікованого сульфатом. При підвищенні X в ЗГРС до 0.64 формується зразок, ізотерму якого можна віднести до I типу, характерного для мікропористих матеріалів (рис. 6, крива 3), та збільшується $S_{\text{БЕТ}}$, а $S_{\text{зовн}}$ та $V_{\text{адс}}$ зменшується (табл. 2). Подальше збільшення X в ЗГРС до 0.96 призводить до формування непористого зразка, ізотерму якого можна віднести до II типу (рис. 6, крива 4), та зменшення $S_{\text{БЕТ}}$, можливо, внаслідок зміни рН в ЗГРС до величин, при яких утворюється переважно титаніл сульфату.

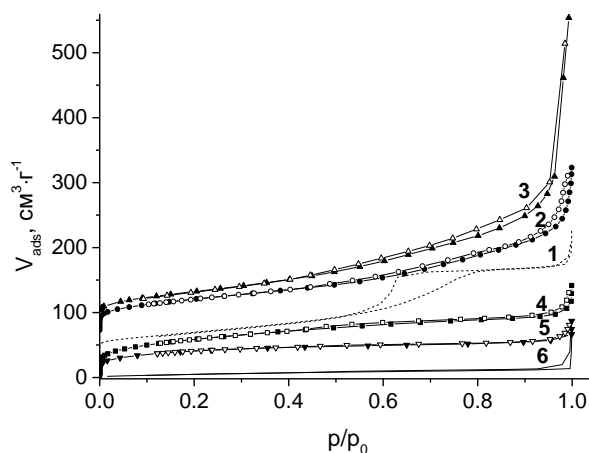


Рис. 6. Ізотерми ад/десорбції зразків $(X)\text{C},\text{S}_{\text{H}_2\text{SO}_4}\text{-TiO}_2(120/370)$ при $X = : 0$ (1); 0.32 (2); 0.48 (3); 0.64 (4); 0.80 (5); 0.96 (6)

Таблиця 2. Текстурні характеристики синтезованих зразків НМ- TiO_2

Зразок	V_{mi} , $\text{cm}^3/\text{г}$	d_{meso} , нм	S_{meso} , $\text{m}^2/\text{г}$	S_{ext} , $\text{m}^2/\text{г}$	S_{BET} , $\text{m}^2/\text{г}$	V_{tot} , $\text{cm}^3/\text{г}$
(0)C- TiO_2 (180/0)	0.003	6.7	125	20	165	0.2581
(0)C- TiO_2 (180/450)	0.008	7.6	65	20	110	0.2163
(0,05)C,N,F _{NH4F} ·HF- TiO_2 (180/0)	0.001	6.8	90	20	130	0.2183
(0,05)C,N,F _{NH4F} ·HF- TiO_2	0.005	9.7	30	30	85	0.2224
(0,11)C,N,F _{NH4F} ·HF- TiO_2	0.004	14.6	10	35	65	0.2222
(0) C, _{STU} - TiO_2 (120/450)	-	5.5	55		115	0.19
(0,17) C, _{STU} - TiO_2 (120/450)	-	6.0	90		120	0.19
(0,33) C, _{STU} - TiO_2 (120/450)	-	6.4	70		130	0.22
(0,67) C, _{STU} - TiO_2 (120/450)	-	5.7	110		130	0.20
(0) C, _{S_{H2SO4}} - TiO_2 (120/370)	-	5.5	90	10	140	0.21
(0,32) C, _{S_{H2SO4}} - TiO_2 (120/370)	-	4.4	65	95	190	0.35
(0,48) C, _{S_{H2SO4}} - TiO_2 (120/370)	-	3.4	70	100	200	0.74
(0,64) C, _{S_{H2SO4}} - TiO_2 (120/370)	-	- (1.6)	-	20	215	0.15
(0,80) C, _{S_{H2SO4}} - TiO_2 (120/370)	-	-	-	10	150	0.09
(0,96) C, _{S_{H2SO4}} - TiO_2 (120/370)	-	-	-	20	25	0.02

Таким чином, без H_2SO_4 в ЗГРС в процесі ГТО золю та кальцинування гелю утворюється мікрomezопористий матеріал. Зі збільшенням X спостерігається поступове перетворення мікрomezопористого матеріалу ($X = 0$) в переважно мезопористий ($X = 0.32; 0.48$), потім мікропористий ($X = 0.64; 0.80$), що можна пояснити формуванням аморфної оболонки, ймовірно, з титаніл сульфату, на поверхні сферичних структур, тоді як при високих X ($X = 0.96$) формується непористий матеріал, який утворений з титаніл сульфату.

Як правило, гідротермальний золь-гель синтез в присутності різних прекурсорів допанів неметалів дозволяє отримувати мікро-мезопористі матеріали з розвинутою поверхнею. В процесі кальцинування із зростанням температури відбуваються зміни величин параметрів пористої структури, зокрема зменшення питомої площі поверхні, що пов'язано, в першу чергу, зі збільшенням розмірів частинок. Як правило, питома площа поверхні змінюється екстремально зі зміною співвідношення прекурсор неметалу / прекурсор титану. Зазвичай, в процесі гідротермального золь-гель синтезу формуються мікро-мезопористі матеріали з розвинутою поверхнею.

Електронна будова та фотокаталітична активність кодопованих неметалами наноструктур TiO_2

Так, в електронних спектрах допованих вуглецем і фтором наноструктур TiO_2 в області $\lambda \geq 400$ нм спостерігається (рис. 7 а) додаткове поглинання, яке обумовлено, ймовірно, міжвузловим С, який, як відомо [1] може утворювати локалізовані стани між VB та CB без змін ширини забороненої зони [22]. В результаті кальцинування (рис. 7 б) це поглинання істотно зменшується, ймовірно, внаслідок видалення частини міжвузлового вуглецю в результаті кальцинування.

В електронних спектрах дифузного відбиття некальцинованих зразків (X)C,N,F_{NH4F}·HF- TiO_2 (180/0) (рис. 7 в) спостерігається поглинання у видимій області спектра (400-700 нм), що можна пояснити наявністю в них міжвузлового С у складі Ti-O-C груп [22]. Ймовірно, смуга переносу заряду (з кисню на титан) [23] забезпечує жовтувате забарвлення цих зразків. Після

кальцинування таких зразків при 450 °С в спектрах $(X)C,N,F_{NH_4F}\cdot HF-TiO_2(180/450)$ (рис. 7 г, криві 2-5) поглинання у видимій області в діазоні 400-550 нм стає більшим, а для $X = 0.21$ та 0.27 (рис. 7 г, криві 4, 5) більш чітко виявляється додаткова смуга (з $\lambda_{\max} \sim 440$ нм), появу якої можна пояснити додатковим допуванням міжвузловим азотом [22, 24].

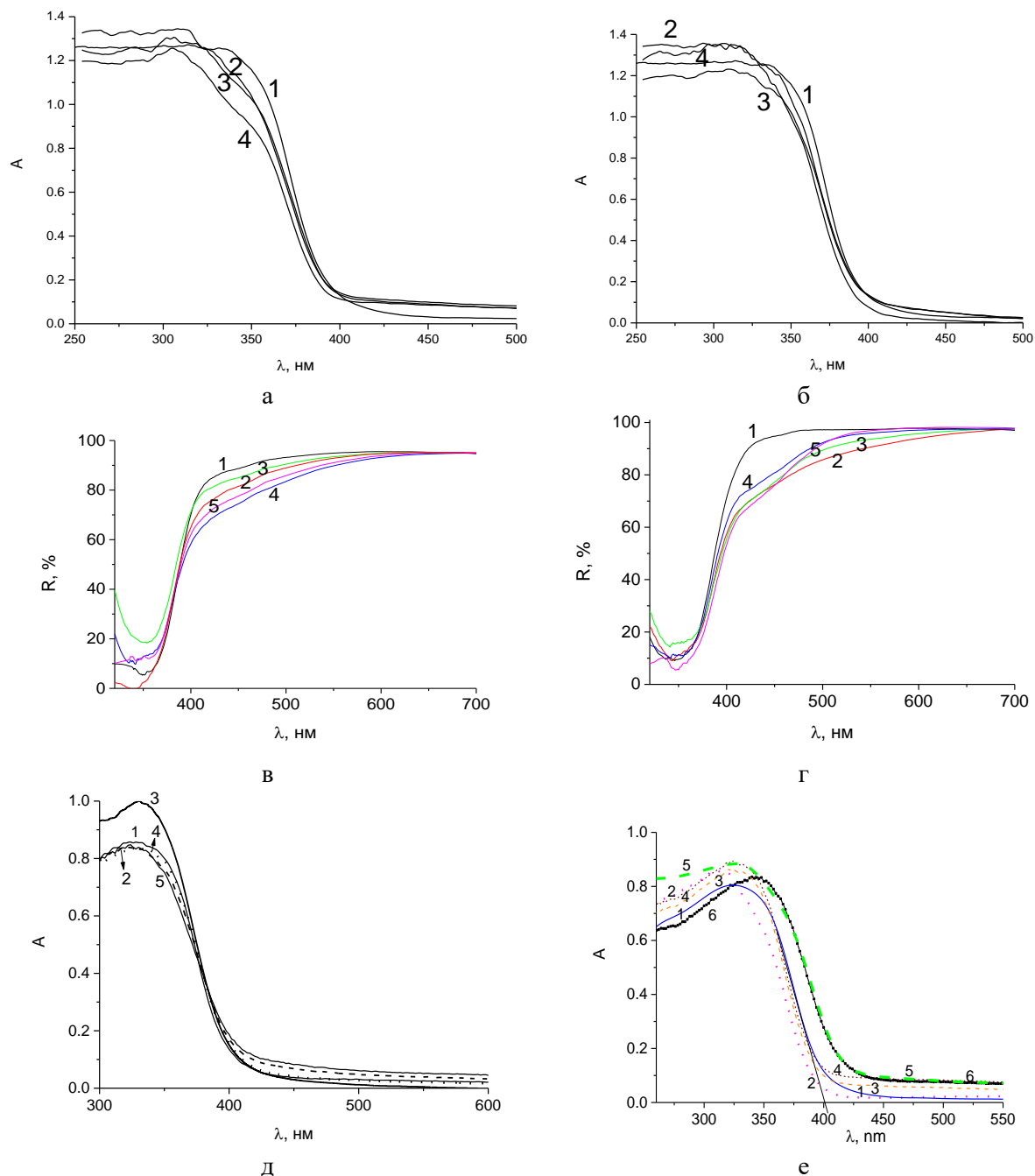


Рис. 7. Спектри: а) поглинання порошку $(X)C,N,F_{HF}\cdot TiO_2(180/0)$ (а) і $(X)C,N,F_{HF}\cdot TiO_2(180/450)$ (б); Спектри дифузного відбиття зразків після ГТО (в) $(0)C-TiO_2(180/0)$ (крива 1) і $(X)C,N,F_{NH_4F}\cdot HF-TiO_2(180/450)$ та кальцинування при 450 °С (г) $(0)C-TiO_2(180/450)$ (крива 1) та $(X)C,N,F_{NH_4F}\cdot HF-TiO_2(180/450)$ (криві 2-5) при $X = : 0.05$ (2); 0.11 (3); 0.16 (4); 0.21 (5); спектри зразків $(X)C,S_{TU}\cdot TiO_2(120/450)$ (д) при $X = : 0$ (1); 0.17 (2); 0.33 (3); 0.50 (4); 0.67 (5); спектри зразків $(X)C,S,H_2SO_4\cdot TiO_2(120/370)$ (е) при $X = : 0$ (1); 0.32 (2); 0.48 (3); 0.64 (4); 0.80 (5); 0.96 (6)

В електронних спектрах синтезованих зразків $(X)C,S_{TU}\cdot TiO_2(120/450)$ (рис. 7 д) спостерігається невеликий батохромний зсув краю смуги поглинання, порівняно з недопованим

анатазом. Додаткове поглинання в області 400-600 нм в електронному спектрі зразка (0) C,S_{TU}-TiO₂ (120/450) (рис. 7 д, крива 1) може бути обумовлено наявністю в ньому міжвузлових Ti-O-C груп, що призводить, як відомо [5, 22, 25], до перекривання O2p і C1s станів біля краю ВЗ анатазу і її батохромний зсув в C-TiO₂. E_g зразка (0) C,S_{TU}-TiO₂ (120/450) складає 3.09 еВ і дещо знижується до 3.07 еВ в зразках, отриманих з золь-гель систем, що містять TU. Незначне зменшення E_g в (X) C,S_{TU}-TiO₂ (120/450), порівнянно з (0) C,S_{TU}-TiO₂ (120/450) можна пояснити формуванням домішкових станів сірки над ВЗ TiO₂ [5, 22, 25]. Наявність міжвузлових Ti-O-C груп або сульфатних груп в TiO₂, як відомо [5, 22, 25], також може бути причиною появи локалізованих станів в зазорі між ВЗ і ЗП, що забезпечує підвищення чутливості зразків до світла видимого діапазону і ФКА^{VIS}.

В електронних спектрах наноструктур C,S_{H₂SO₄}-TiO₂ (рис. 7 е) батохромний зсув краю смуги поглинання зумовлений наявністю міжвузлового ацетату. В електронних спектрах зразка з X = 0.32 (рис. 7 е, крива 2), спостерігається гіпсохромний зсув краю смуги поглинання, порівняно з (0) C,S_{H₂SO₄}-TiO₂ (120/370), але зберігається поглинання при λ > 400 нм, що можна пояснити заміщенням частини міжвузлових Ti-O-C груп на Ti-O-S (сульфатні). При збільшенні X в РС (0.48; 0.64; 0.80; 0.96) в електронних спектрах (рис. 7 е, криві 3-6) спостерігається додатковий зсув краю смуги і з'являється помітне поглинання у видимій області (λ > 400 нм), яке обумовлене, ймовірно, збільшенням вмісту TiOSO₄·H₂O (забарвленого в жовтий колір) в цих зразках, який поглинає світло видимого діапазону. Крім цього, частина міжвузлових Ti-O-C груп зберігається також на фоні збільшення кількості міжвузлових Ti-O-S (рис. 7 е), що є додатковим фактором, який забезпечує здатність цих зразків поглинати світло видимого діапазону.

Фотокаталітична активність ФКА^{UV/VIS} {DC} зразків (X) C,F_{NF}-TiO₂ (180/0) в процесах фотоокиснення доксицикліну зростає (рис. 8 а) із збільшенням X в ЗГРС і досягає 46 та 60 %. Це обумовлено зростанням вмісту анатазу, кількості Ti-F зв'язків та Ti-OH груп і зменшенням розмірів кристалітів із збільшенням X, а у випадку ФКА^{VIS} ще й зростанням вмісту міжвузлового вуглецю.

В результаті кальцинування ФКА^{UV/VIS} {DC}, порівняно з ФКА^{UV/VIS} {DC} некальцинованих зразків (рис. 8 б), зменшується відповідно до 5-10 % і 1-2 % (рис. 8 б), що можна пояснити спіканням частинок і трансформацією пластинчастих структур в сфероїдальні, зростанням розмірів кристалітів, руйнуванням ≡Ti-F зв'язків і утворення дефектів (кисневих вакансій), що слугують центрами рекомбінації пар e⁻/h⁺, руйнуванням важливих для фотокаталізу Ti-OH груп та зменшенням поглинання світла у видимій області, а також частковою втратою міжвузлового C, який забезпечує поглинання у видимій області, і, ймовірно, погіршенням текстурних характеристик.

З наведених результатів по DC (рис. 8 б) видно, що із зростанням X їх ФКА^{UV/VIS} {DC} зменшується як для T_к = 0 °С, так і для T_к = 450 °С, експоненційно. Висока ФКА^{VIS} обумовлена наявністю міжвузлових C, N [26]. Серед досліджених (рис. 8 б) найвища ФКА^{UV/VIS} {DC} спостерігається для наногетероструктур (0)C-TiO₂(180/T_к) і (0.05)C,N,F_{NH₄F·HF}-TiO₂(180/0), які містять фазу брукіту (відповідно 15, 15 і 5 %, табл. 1), що можна пояснити поєднанням кристалічних фаз анатазу та брукіту, які, як відомо, зумовлюють швидке розділення фотогенерованих пар e⁻/h⁺ завдяки різниці в енергіях ВЗ та ЗП для анатазу і брукіту [16], а також найменшими розмірами кристалітів та частинок (табл. 1), найбільшими S_{БЕТ} та S_{Мезо} (табл. 2). Звертає на себе увагу той факт, що ФКА^{UV}{DC} зменшується експоненційно із зростанням

X (0-0.21), як і $\text{ФКА}^{\text{VIS}}\{\text{DC}\}$ для $(X)\text{C,N,F}_{\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}}\text{-TiO}_2(180/450)$. В той же час, $\text{ФКА}^{\text{VIS}}\{\text{DC}\}$ для $(0.05)\text{C,N,F}_{\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}}\text{-TiO}_2(180/0)$ є вищою, ніж для $(0)\text{C-TiO}_2(180/0)$, а для кальцинованих зразків, навпаки, є нижчою. Це можна пояснити відсутністю в $(0.05)\text{C,N,F}_{\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}}\text{-TiO}_2(180/450)$ фази брукіту і зменшенням вмісту міжвузлового С в результаті кальцинування. Оскільки відомо, що формування Ti-F зв'язків, які завдяки сильній здатності відтягувати електрони зумовлюють зниження рекомбінації фотогенерованих електронів та дірок сприяють утворенню вільних ОН-радикалів [18], можна було очікувати, що із зростанням X зростатиме $\text{ФКА}^{\text{UV/VIS}}\{\text{DC}\}$ принаймі для $(X)\text{C,N,F}_{\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}}\text{-TiO}_2(180/0)$. Однак, як видно з (рис. 8 б) спостерігається зменшення $\text{ФКА}^{\text{UV/VIS}}\{\text{DC}\}$ із зростанням X як для некальцинованих, так і кальцинованих зразків. Погіршення $\text{ФКА}^{\text{UV/VIS}}$ із зростанням X обумовлено погіршенням текстурних характеристик і збільшенням розмірів кристалітів, а у випадку ФКА^{VIS} ще й зменшенням вмісту міжвузлового С. Після кальцинування при збереженні загальної тенденції змін (рис. 8 б) $\text{ФКА}^{\text{UV/VIS}}$ відповідних зразків зменшується, що обумовлено руйнуванням поверхневих Ti-F зв'язків і Ti-OH груп, істотним зменшенням $S_{\text{ВЕТ}}$ та $S_{\text{Мезо}}$, зростанням $\langle d \rangle$ кристалітів вище 14 нм і розмірів наночастинок. На відміну від $(X)\text{C,F}_{\text{HF}}\text{-TiO}_2(180/450)$, які практично повністю втрачають $\text{ФКА}^{\text{UV/VIS}}$ внаслідок руйнування Ti-F зв'язків і формування кисневих вакансій в результаті кальцинування, $\text{ФКА}^{\text{UV/VIS}}$ наноструктур $(X)\text{C,N,F}_{\text{NH}_4\text{F}}\text{-TiO}_2(180/450)$ зберігається, хоча є нижчою, ніж для відповідних некальцинованих зразків, завдяки двохкратному зростанню А, %, частковому збереженню Ti-OH груп і міжвузлових С, N, а також збереженню фази брукіту.

Залежність $\text{ФКА}^{\text{UV/VIS}}\{\text{DC}\}$ від X в РС на зразках $(X)\text{C,S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2(120/450)$ має екстремальний характер і досягає максимуму при $X=0.17$ (рис. 8 в), для якого $R_{60}^{\text{UV/VIS}}\{\text{DC}\}$ становлять, відповідно, 54.3 % і 43.1 %, що в 2.5 і 1.3 рази вище, ніж для стандартного зразка TiO_2 Evonik P-25. Таку залежність можна пояснити зменшенням вмісту анатазу та зростанням вмісту аморфної фази (табл. 1), оскільки $\text{ФКА}^{\text{UV}}\{\text{DC}\}$ зменшується симбатно зі зменшенням А, % в зразку. На основі цього можна вважати, що відмінності в $\text{ФКА}^{\text{UV}}\{\text{DC}\}$ обумовлені переважно різним вмістом анатазу, який залежить від X , оскільки, як видно з табл. 1, 2, більшість структурно-розмірних характеристик не зазнають істотних змін, за винятком розміру частинок, який збільшується із зростанням $X > 0.33$ (табл. 1). При цьому, $\text{ФКА}^{\text{UV}}\{\text{DC}\}$ для $(0)\text{C,S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2(120/450)$, отриманого в тих же умовах, але без використання TU, вище, в порівнянні з $(X)\text{C,S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2(120/450)$, де $X \geq 0.50$, що, ймовірно, пов'язано з більш високим А, % в $(0)\text{C,S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2(120/450)$ в порівнянні з ними. Максимальна $\text{ФКА}^{\text{UV}}\{\text{DC}\}$ спостерігається для зразка з $X=0.17$, що містить максимальну кількість анатазу. Зменшення X в РС призводить до зростання в зразках $(X)\text{C,S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2(120/450)$ вмісту сірку- і вуглецьвмістних груп (міжвузлових і на поверхні), які перешкоджають кристалізації анатазу. Істотний вплив на ФКА^{UV} справляє також $S_{\text{Мезо}}$ (табл. 2), яка для $X=0-0.33$ змінюється симбатно зі змінами вмісту анатазу, що, мабуть, обумовлено ефективнішою адсорбцією субстратів.

Як видно з рис. 8 в, $\text{ФКА}^{\text{VIS}}\{\text{DC}\}$, як і $\text{ФКА}^{\text{UV}}\{\text{DC}\}$, екстремально змінюється симбатно зі змінами вмісту анатазу в $(X)\text{C,S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2(120/450)$. Однак характер змін $\text{ФКА}^{\text{VIS}}\{\text{DC}\}$ в залежності від X істотно відрізняється від $\text{ФКА}^{\text{UV}}\{\text{DC}\}$. $\text{ФКА}^{\text{VIS}}\{\text{DC}\}$ для $X=0.17$ є вищою, порівнянно з $(0)\text{C,S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2(120/450)$. При зростанні X до 0.33, коли вміст анатазу зменшується, а вміст міжвузлових допантів збільшується для $X=0.33$ $\text{ФКА}^{\text{VIS}}\{\text{DC}\}$ не змінюється. При подальшому зростанні X (0.50; 0.67), коли зростає вміст допанта в матеріалі, але зменшується вміст анатазу (табл. 1), $\text{ФКА}^{\text{VIS}}\{\text{DC}\}$ зменшується з 43 % ($X=0.17, 0.33$) до ~ 30 % ($X=0.50; 0.67$) і стає

близькою до $\text{ФКА}^{\text{VIS}}\{\text{DC}\}$ для TiO_2 Evonik P-25 (33 %). Той факт, що $\text{ФКА}^{\text{VIS}}\{\text{DC}\}$ для $X = 0.50$; 0.67 така ж, як для TiO_2 Evonik P-25, для якого ширина забороненої зони ($E_g = 3.0$ eV) менша, можна пояснити сумарним ефектом міжвузлового C, S-допування, в результаті чого ширина забороненої зони цих зразків зменшується до ~ 3.07 eV (наближається до $E_g = 3.0$ eV рутилу), що узгоджується з результатами електронних спектрів, і появою в розриві між ВЗ і ЗП локалізованих станів, що підвищують чутливість до видимого світла і уповільнюють рекомбінацію розділених зарядів [5, 22, 25]. Очевидно, що фоточутливість до видимого світла, яка експериментально спостерігається у TiO_2 Evonik P25 (як і рутилу) обумовлена наявністю в ньому рутилу, який діє як антена для розширення фотоактивності в видимому області [27]. Згідно [27] співіснування кристалітів анатаза ($E_g = 3.2$ eV ($\lambda < 385$ nm)) і рутилу ($E_g = 3.0$ eV ($\lambda < 415$ nm)) в TiO_2 Evonik P-25, забезпечує його підвищену ФКА завдяки перенесенню електронів і дірок через границю розділу фаз, що покращує розділення зарядів і підвищує ефективність використання пар e^-/h^+ .

З наведених на рис. 8 г гістограм видно, що залежність $R_{30}^{\text{UV}}\{\text{TC}\}$ і $R_{30}^{\text{VIS}}\{\text{TC}\}$ від X має екстремальний характер і досягає максимуму (відповідно 58 % і 52 %) на зразку (0.32) C, $\text{S}_2\text{H}_2\text{SO}_4$ - TiO_2 (120/370), що майже в 2 рази перевищує $R_{30}^{\text{UV/VIS}}$ для TiO_2 P-25 Evonik. ФКА^{UV} зразків (X) C, $\text{S}_2\text{H}_2\text{SO}_4$ - TiO_2 (120/370) змінюється в ряду X : (0.32)>(P-25 Evonik)>(0.48)>(0.64)>(0)>(0.80)>(0.96). Максимальну ФКА^{UV} при $X = 0.32$ можна пояснити великою $S_{\text{ВЕТ}}$ та сферичними структурами, сформованими з нещільно агломерованих кристалітів, що зумовлює підвищення адсорбції субстрату та забезпечує ефективне багаторазове заломлення і розсіювання променів світла в об'ємі сфер [5]. Важливу роль у ФКА^{UV} відіграє також вміст кристалічної фази анатазу, який є максимальним серед досліджених зразків, оскільки подібна морфологія та текстура спостерігається і в (0.48) C, $\text{S}_2\text{H}_2\text{SO}_4$ - TiO_2 (120/370), але R_{30} знижується на 30 % (рис. 8 г) разом зі зниженням вмісту анатазу. Важливим чинником, що впливає на ФКА^{UV} досліджених зразків, є також текстура. Так, для $X = 0.48$; 0.64 незважаючи на різке зменшення в зразках вмісту анатазу їх ФКА^{UV} зберігається досить високою (рис. 8 г), ймовірно, завдяки таким текстурним характеристикам, як $S_{\text{ВЕТ}}$ та $V_{\text{адс}}$ (табл. 2). Найнижча ФКА^{UV} для $X = 0.80$; 0.96 обумовлена зменшенням вмісту анатазу, критичними змінами морфології (рис. 5), руйнуванням мезопористої структури (рис. 6) і погіршенням текстурних характеристик (табл. 2).

Послідовність змін ФКА^{VIS} зразків (X) C, $\text{S}_2\text{H}_2\text{SO}_4$ - TiO_2 (120/370) в залежності від X : (0.32)~(0.48)>(P-25 Evonik)>(0)>(0.64)>(0.80)>(0.96) відрізняється від подібної залежності для ФКА^{UV} (рис. 7 е). Близькість величин ФКА^{VIS} для зразків з $X = 0.32$ і 0.48, незважаючи на велику різницю у вмісті в них анатазу і текстурних характеристиках і, перш за все, у величинах $V_{\text{адс}}$ (табл. 2), ймовірно, обумовлена зростанням в $X = 0.48$ вмісту міжвузлових Ti-O-S (при збереженні частини Ti-O-C) та титанілсульфату, які забезпечують поглинання світла видимого діапазону, і $V_{\text{адс}}$, який забезпечує більш ефективну адсорбцію субстрату. В даному випадку зразок з $X = 0.48$ (як і зразок з $X = 0.84$), ймовірно, можна також розглядати як гетероструктуру, що складається з анатазу і титанілсульфату, який забезпечує більш ефективне розділення фотогенерованих e^-/h^+ подібно тому, як це відбувається, наприклад, в гетероструктурах анатаз/брукіт [18]. Слід зазначити, що ФКА^{VIS} (для $X = 0.32$; 0.48) є майже вдвічі вищою, ніж для TiO_2 Evonik P-25. Причинами істотного зменшення ФКА^{VIS} для $X = 0.64$ і, особливо, для $X = 0.80$; 0.96 (рис. 7 е), незважаючи на зростаючу здатність поглинати світло видимого діапазону, ймовірно, є істотне погіршення текстурних характеристик (табл. 2), зміни морфології (табл. 5), зростання розмірів наночастинок, зменшення вмісту анатазу (табл. 1).

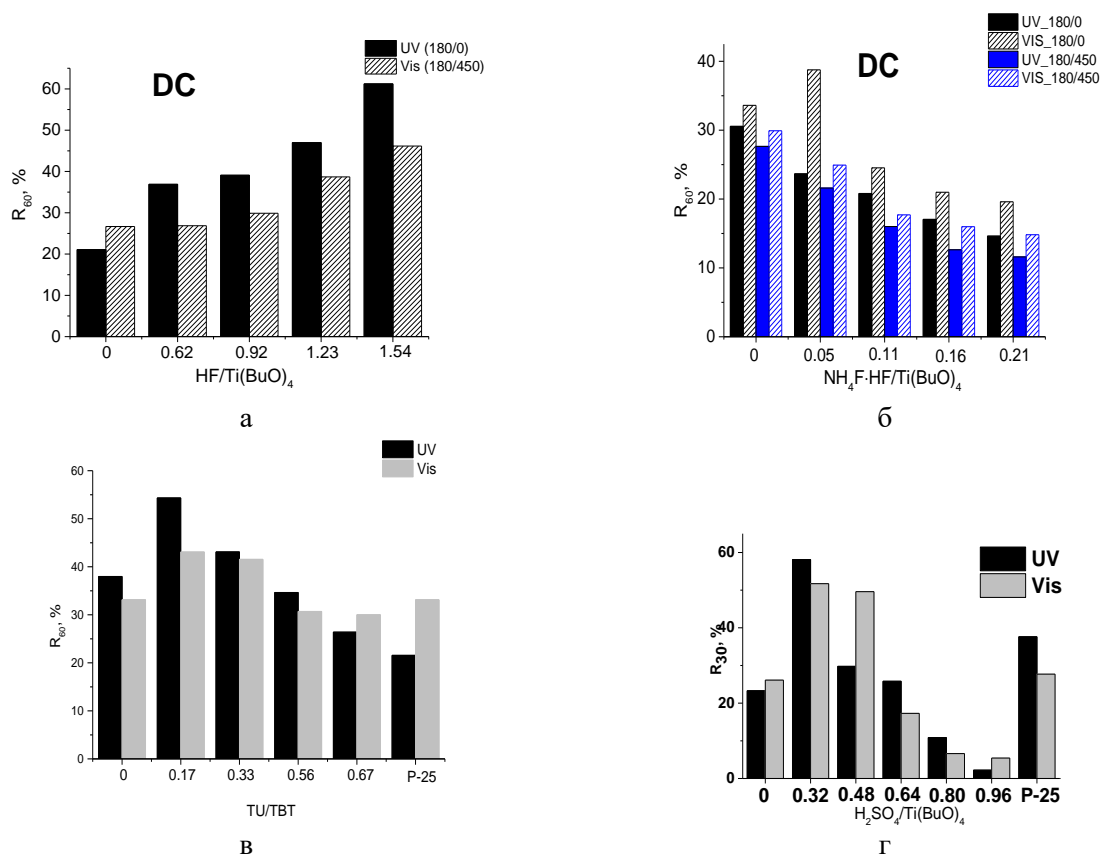


Рис. 8. ФКА^{UV/VIS}{DC} зразків (X)C,F_{HF}-TiO₂(180/0) (а); (X)C,N,F_{NH₄F-HF}-TiO₂(180/0) (чорні стовпці) та (X)C,N,F_{NH₄F-HF}-TiO₂(180/450) (сірі стовпці) (б); (0.33) C,S_{TU}-TiO₂ (120/450) (в); (X) C,S_{H₂SO₄}-TiO₂(120/370) (г)

Хімічний стан допантів в кодованих наноструктурах TiO₂

Згідно [5], кодопування TiO₂ кількома неметалами є ще однією ефективною стратегією щодо розширення спектрального діапазону поглинання світла діоксидом титану у видиму область [5]. Одночасне допування (кодопування) TiO₂ кількома неметалами є ще однією ефективною стратегією щодо збільшення чутливості TiO₂ до світла видимого діапазону [5]. Наприклад, кодовані C, N, S-TiO₂ наноструктури, які являють собою порожнисті сфери (<d> ~ 200 нм, з товщиною стінок ~ 20 нм), які одержано з використанням порожнистих вуглецевих сфер) демонстрували високу ФКА^{VIS} в процесах фотодеградації барвника бриліантового червоного [28]. Автори пояснили це здатністю зразків поглинати видиме світло, яка обумовлена одночасною присутністю замісного азоту (O-Ti-N), замісного вуглецю (Ti-O-C), поверхневого S⁶⁺ (SO₄²⁻), а також невеликих кількостей замісної сірки S²⁻, що забезпечує звуження забороненої зони [28]. Максимальна ФКА^{VIS} спостерігалась для зразка C,N,S-TiO₂, який характеризується найбільшою S_{БЕТ} (329.6 м²/г) і <d>кристалітів ~ 12 нм [28]. Ймовірно, в цьому зразку досягаються оптимальний вміст кодопантів та їх співвідношення. Кодований C, N, S-TiO₂, що містила 12.56 ат %C (за виключенням стороннього вуглецю), 0.54 ат % азоту, 1.60 ат % сірки у вигляді замісного вуглецю (Ti-C), замісного і міжвузлового азоту (Ti-N-O, Ti-O-N і O-Ti-N) і замісного S⁶⁺ (замість Ti⁴⁺ в гратці) демонстрував високу ФКА^{VIS} в процесі фотодеградації тетрацикліну [29], яку автори пояснили синергетичним ефектом сорбційної здатності до тетрацикліну, завдяки великій S_{БЕТ}, та звуження забороненої зони внаслідок кодопування, присутності вуглецевих частинок, які слугують фотосенсибілізатором, та добре впорядкованою структурою анатазу [29].

Найвищу ФКА^{VIS} серед кодопованих (X) N,S-TiO₂ наноструктур, які одержано при різних співвідношеннях $X=Tu/Ti = 0-6$ в РС (з використанням HF), для зразка (2) N,S-TiO₂ в процесах фотодеградації 4-хлорфенолу автори [30] пояснили синергетичним ефектом двох факторів – інтенсивного поглинання у видимій області, обумовленого кодопантими, та наявних відкритих високоенергетичних {001} граней, які забезпечують адсорбцію субстрату на поверхні.

Кодопований N,S-TiO₂ (анатаз) демонстрував підвищену ФКА^{VIS}, порівняно з S-TiO₂ та N-TiO₂ [31]. Згідно результатів РФЕС-дослідження, в N, S, -TiO₂ (анатаз) пік при 402 еВ обумовлений наявністю як NO, так і хемосорбованого йону амонію, а пік близько 169 еВ належить катіону S⁶⁺ [32]. Було показано, що використання як прекурсорів сульфату амонію та тіосечовини для допування TiO₂ є перспективним для відповідно катіонного S та аніонного N-кодопування наночастинок TiO₂ [5], [32]. Вища ФКА^{VIS} N,S-TiO₂ {001} нанопластинок анатазу була обумовлена ефективним звуженням забороненої зони за допомогою (S, N)-кодопування та опромінення високоенергетичних граней (001) [30]. Високу ФКА^{VIS} N,S-TiO₂ наноструктур в процесах фотодеградації ібупрофену та напроксену автори [33] пояснили кращим розділенням фотогенерованих зарядів та більшим поглинанням видимого світла, які обумовлені синергетичним ефектом кодопантів азоту і сірки. Найвищу ФКА^{VIS} серед кодопованих (X) N,S-TiO₂ (0.02) N,S-TiO₂ наноструктур, які одержано при різних співвідношеннях $X=Tu/TiO_2 = 0.01-0.03$ в РС (з використанням HF), для зразка (0.02) N,S-TiO₂ в процесах фотодеградації родаміну В автори [33] пояснили синергетичним ефектом двох факторів – інтенсивного поглинання у видимій області, яке забезпечується наявністю замісного азоту (O-Ti-N), і замісного S⁶⁺ (замість Ti⁴⁺ в ґратці), а також невеликих кількостей замісної сірки S²⁻, та наявних відкритих високоенергетичних {001} граней, які слугують резервуаром для фотогенерованих зарядів і уповільнюють їх рекомбінацію.

Одержані золь-гель методом плівки C, N-TiO₂ виявляли високу ФКА^{VIS} при фотодеградації стеаринової кислоти [30]. Мікропористі мікросфери C, F-TiO₂ демонстрували високу ФКА^{VIS} в процесі деградації стиrolу [34]. Мезопористі ієрархічні C, S-TiO₂ також демонстрували підвищення ФКА^{VIS} {МБ} [35]. На основі результатів дослідження РФЕС C, N-кодопованих TiO₂ та теоретичних розрахунків виявлено, що одночасне допування вуглецем і азотом сприяє покращенню поглинання світла видимого діапазону аж до 700 нм [5].

Серед одержаних на сьогодні кодопованих неметалами наноструктур C, N, S-TiO₂ та N, S-, N, F-, C, S-, C, F-, S, F-TiO₂ найбільш дослідженими є N, S-TiO₂, для яких основними прекурсорами допантів є тіосечовина [36] та сульфат амонію [32], які зумовлюють аніонне допування азотом з утворенням N-O зв'язків та катіонне допування сіркою у вигляді SO₄²⁻ груп на поверхні [32]. Показано, що такі метеріали демонструють підвищену ФКА^{VIS} в процесах деградації родаміну бЖ [32] та МО [36].

В кодопованих N, F-TiO₂ наноструктурах одночасне введення N і F в замісні положення зумовлює вираш енергії близько 2 еВ за рахунок перенесення електрона з високолежачих станів Ti³⁺ (індукованих F-допуванням) на низьколежачі N 2p стани, обумовлені присутністю замісного N [5], [22]. Це дуже схоже на те, що відбувається між частинками N та Ti³⁺, які пов'язані з внутрішніми дефектами, такими як кисневі вакансії. Таким чином, у присутності F як допанту немає необхідності генерувати зайві електрони з кисневих вакансій або міжвузлів титану [22], що має вирішальне значення для зменшення утворення точкових дефектів під час допування TiO₂ азотом і позитивно впливає на швидкість рекомбінації (фотостабільність збудженого TiO₂) і, отже, на фотокаталітичні властивості матеріалу [22]. Крім того, F-допування позитивно впливає на

зменшення енергетичних витрат на введення азоту в ґратку TiO_2 (від 5 еВ до менше ніж 3 еВ), що також було доведено експериментально: за однакових синтетичних умов в присутності F вводять більшу кількість N в TiO_2 [22]. Показано, що кодоповані N, F-, C, F-, S, F- TiO_2 наноструктури демонструють високу ФКА^{VIS} в процесах деградації барвників за рахунок синергетичного ефекту, що пояснюється одночасною присутністю донора електронів (F) і акцептора електронів (N, C, S), які взаємодіють шляхом внутрішнього переносу заряду на великі відстані, подібно до того, що спостерігається при взаємодії неметалевих домішок з кисневими вакансіями [5], [37]. Таким чином, роль одного допantu (наприклад, N) полягає у збільшенні здатності до поглинання видимого світла, в той час як роль другого допantu (наприклад, F) полягає в компенсації загальної кількості електронів, що є ефективним способом уникнення утворення небажаних дефектів ґратки [5], що і зумовлює підвищення ФКА^{VIS}, оскільки швидкість рекомбінації електрон/дірка прямо пропорційно залежить від наявності дефектів ґратки [5].

На сьогоднішній день залишається питання стосовно хімічного стану допantів в наноструктурах TiO_2 , оскільки саме вони визначають хімічну природу поверхні таких матеріалів, і, відповідно, зумовлюють ті чи інші хімічні властивості цих матеріалів.

Як правило, синтези наноструктур TiO_2 в присутності плавикової кислоти зумовлюють утворення Ti-F груп на поверхні, які в процесі кальцинування руйнуються з утворенням кисневих вакансій (Ti^{3+}).

В області частот $\nu \sim 1000\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ в ІЧ-спектрі свіжеодержаного зразка $(1.54)\text{C}_{\text{FHF}}\text{-TiO}_2(180/0)$ (рис. 9 а, крива 1) присутні характерні смуги, які можна віднести до валентних коливань Ti-O каркасу [38], а також до деформаційних коливань Ti-OH та/ або води (1630 cm^{-1}) [38] і міжвузлового Ti-O-C (1045 cm^{-1}) [19]. Смуги в області $\nu \sim 3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ можна віднести до валентних коливань води [38], а плече близько $\nu \sim 890\text{ cm}^{-1}$ може бути віднесено [39] до коливань Ti-F. В результаті кальцинування зменшується відносна інтенсивність смуг, що відносяться до валентних і деформаційних коливань води та /або Ti-OH, Ti-O-C (рис. 9 а, крива 2). Тобто внаслідок кальцинування зменшується ступінь гідроксилювання поверхні TiO_2 і вміст міжвузлового C. Крім того, відсутність в ІЧ- спектрі кальцинованого зразка плеча близько 890 cm^{-1} може бути зумовлена видаленням фторид-іонів внаслідок руйнуванням $\equiv\text{Ti-F}$ зв'язків, що згідно [40] приводить до формування активних Ti^{3+} -центрів (кисневих вакансій).

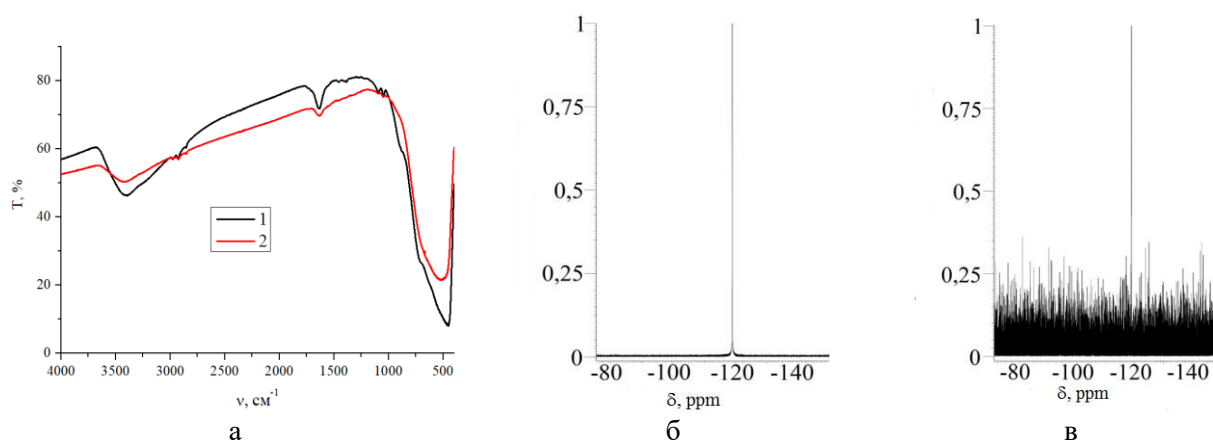


Рис. 9. ІЧ- спектри вихідного $(1.54)\text{C}_{\text{FHF}}\text{-TiO}_2(180/0)$ зразка (крива 1) і $(1.54)\text{C}_{\text{FHF}}\text{-TiO}_2(180/450)$ (крива 2); б, в) ^{19}F ЯМР спектри лужних маточних розчинів $(1.54)\text{C}_{\text{FHF}}\text{-TiO}_2(180/0)$ (б) і $(1.54)\text{C}_{\text{FHF}}\text{-TiO}_2(180/450)$ (в)

Зразок (1.54)C,F_{NHF}-TiO₂(180/0) обробляли гідроксидом калію і одержували розчин, в спектрі ¹⁹F ЯМР (рис. 9 б) якого присутній типовий для лужного розчину KF [41] один синглетний пік (при величині хімічного зсуву -119 ppm). Тобто, в результаті обробки TiO₂ лугом в розчин переходять фторвмісні фрагменти, що містять фторид в еквівалентному хімічному оточенні, що може супроводжуватись гідроксилюванням поверхні діоксиду титану. В спектрах ¹⁹F ЯМР (рис. 9 в) аналогічного розчину, одержаного з кальцинованого зразка, інтенсивність сигналу ядер атомів F значно зменшується. Це узгоджується з висновком, зробленим на основі результатів РФА та ІЧ- спектроскопії стосовно видалення іонів F⁻ з (1.54) C,F_{NHF}-TiO₂ (180/0) при кальцинуванні.

Використання альтернативних джерел фтору зумовлює, як правило, кодопування іншими неметали (вуглецем або азотом).

Для визначення хімічного складу та ідентифікації хімічного стану атомів C, N, F, O, Ti в одержаних TiO₂ наноструктурах були досліджені їх РФЕС на прикладі зразків (0.05)C,N,F_{NH4F·HF}-TiO₂(180/0) (рис. 10 а) та (0.05)C,N,F_{NH4F·HF}-TiO₂(180/450) (рис. 10 б). Як видно з фрагментів оглядових спектрів (рис. 10 а, е) в РФЕС обох зразків присутні чіткі лінії елементів Ti (460-465 eV) і O (~ 530 eV), а також сигнали меншої інтенсивності атомів елементів C, N, F (відповідно ~ 285 eV, ~ 400 eV, ~ 685 eV). Наявність піків в області енергій N1s, F1s, C1s, можна віднести до міжвузлового азоту [42] (рис. 10 б), ≡Ti-F зв'язків на поверхні (рис. 10 в) [43], стороннім (adventitious) вуглецем (типовий діапазон 284.5-285.0 eV), джерелом якого, як правило, є адсорбовані поверхнею з атмосфери домішкові органічні сполуки [44], [45] та міжвузлового карбонату або карбонату на поверхні зразка [44], [45]. Наявність в області енергій Ti2p двох інтенсивних піків при 459.2 та 464.9 eV (рис. 10 д), які є складовими дублету Ti2p_{3/2} та Ti2p_{1/2} [46] переконливо свідчить про те, що титан в зразку перебуває у стані Ti⁴⁺. Вміст фтору в зразку (0.05)C,N,F_{NH4F·HF}-TiO₂(180/0) становить 1.89 %, тоді як після кальцинування спостерігається зниження вмісту F в (0.05)C,N,F_{NH4F·HF}-TiO₂(180/450) до 0.49 %.

Варто зазначити, положення піків в спектрах практично не змінюється після кальцинування зразка. Таким чином, у фторвмісних наноструктурах фтор перебуває у вигляді Ti-F груп на поверхні.

Дискусійним залишається питання стосовно стану допантів у допованих сіркою наноструктурах TiO₂, оскільки одні автори вважають, що сірка вбудовується в кристалічну ґратку анатазу на кисневі або титанові вакансії. У зв'язку з цим варто розглянути трансформацію прекурсорів сірки в процесі гідротермального золь-гель синтезу з використанням методів термічного аналізу та термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричним контролем (ТПД-МС).

Як видно з рис. 11 а в термограмі (0.33) C,S_{TU}-TiO₂ (120/0) на ДТА-кривій спостерігається три ендоефекти (T_{екстр.} при 50, 110, 190 °C), яким відповідають екстремуми на кривій ДТГ і втрата маси на кривій ТГ, які можуть бути віднесені до втрати фізично та хімічно зв'язаної води (при 50 та 110 °C відповідно). Третій ефект (190 °C) може бути віднесений до втрати залишків органічних речовин (розчинників), що підтверджується відсутністю цього ефекту на термограмі кальцинованого зразка (рис. 11 б). На кривій ДТА також спостерігається екзоефект з T_{екстр.} при 370 °C, якому відповідає екстремум на кривій ДТГ і втрата маси на кривій ТГ. Цей ефект може бути пов'язаний з горінням залишків оцтової кислоти та інших органічних сполук, які входять до складу МААТП. Наявність на кривій ДТА кількох екстремумів без відповідних їм екстремумів на кривій ДТГ в області 250-650 °C може свідчити про процеси плавлення зразка, які згідно ТГ супроводжуються незначною втратою маси в інтервалі температур 400-650 °C. Екстремум на

кривій ДТА (близько 580 °С) може бути віднесений до руйнування титанілсульфатних груп на поверхні.

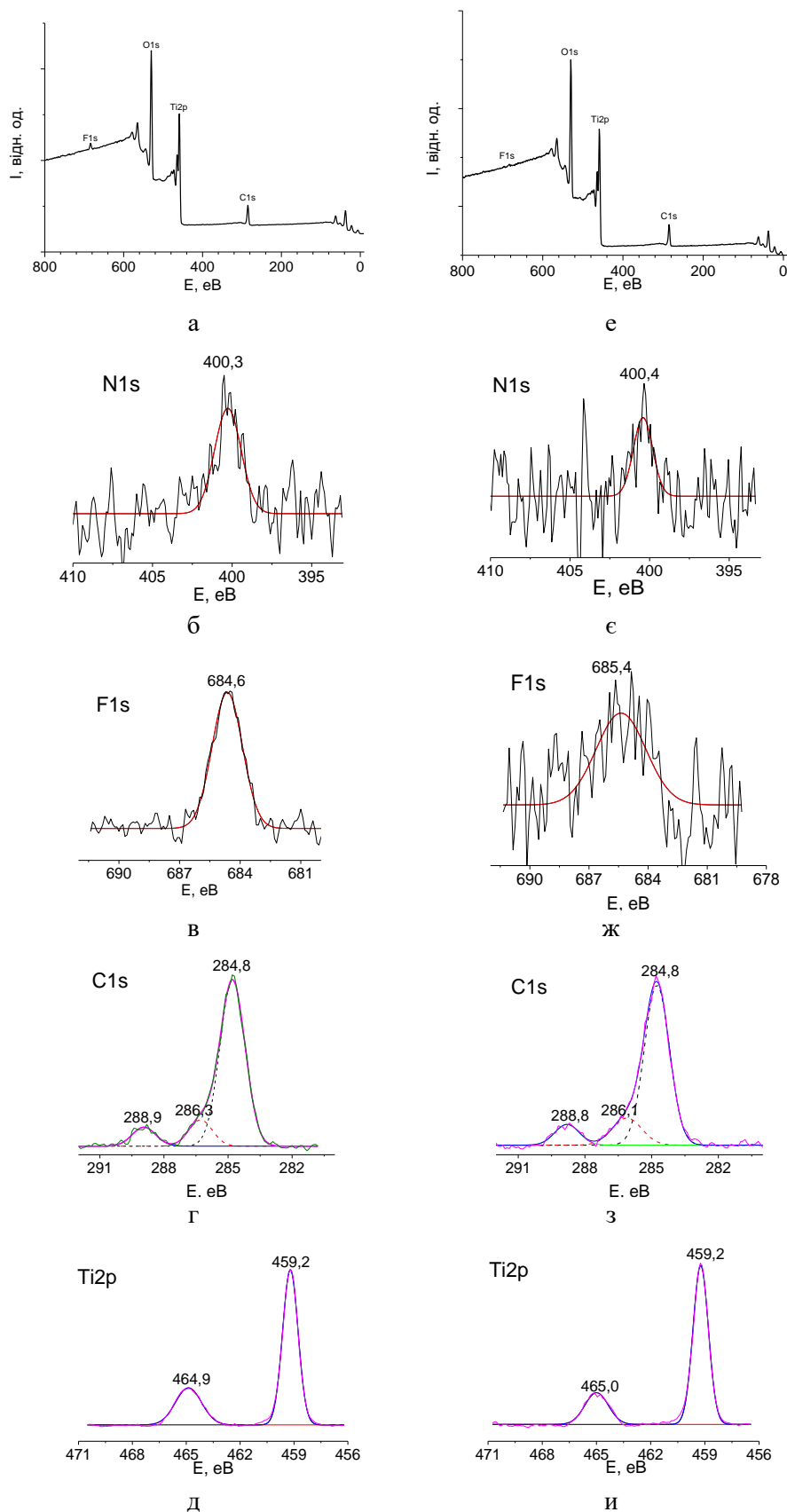


Рис. 10. РФЕС зразків $(0.05)C,N,F_{NH_4F \cdot HF}-TiO_2(180/0)$ (а-д) та $(0.05)C,N,F_{NH_4F \cdot HF}-TiO_2(180/450)$ (е-и): оглядовий (а, е) та спектри високої роздільної здатності N1s (в, в); F1s (в, ж); C2р (г, з); Ti2р (д, и)

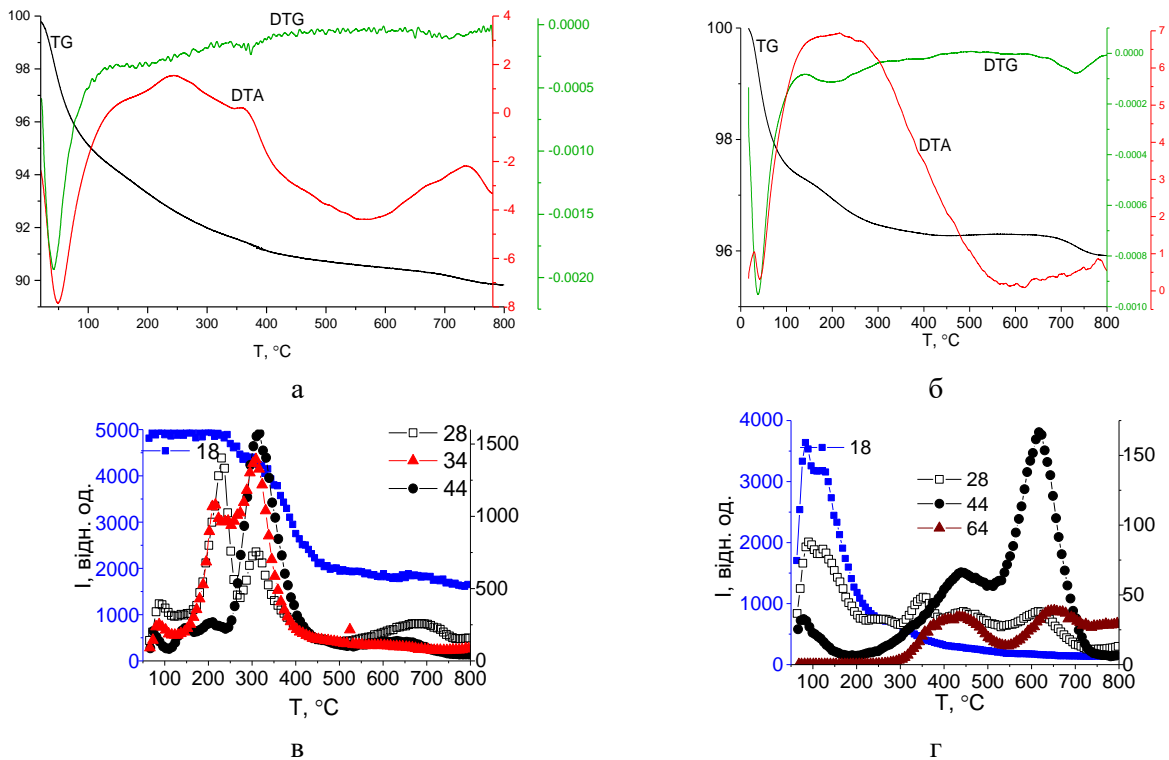


Рис. 11. Термограми (а, б) та ТПД МС (в, г) зразків: (а, в) (0.33) C,S_{TU}-TiO₂ (120/0); (б, г) (0.33) C,S_{TU}-TiO₂ (120/450)

В термограмі кальцинованого зразка (0.33) C,S_{TU}-TiO₂ (120/450) (рис. 11 б), як і для (0.33) C,S_{TU}-TiO₂ (рис. 11 а), на ДТА-кривій спостерігається два ендоефекти ($T_{\text{екстр}}$ при 50, 110 °С), яким відповідають екстремуми на кривій ДТГ і втрата маси на кривій ТГ, які можуть бути віднесені до втрати фізично та хімічно зв'язаної води. При вищих же температурах в термограмі (рис. 11 б) відбуваються істотні зміни в порівнянні з (0.33) C,S_{TU}-TiO₂ (120/0) (рис. 11 а). Втраті маси на кривій ТГ в інтервалі 150-250 °С відповідають екстремум на кривій ДТГ (~ 200 °С) та екзоэффект ($T_{\text{екстр}}$ ~ 215 °С), яка може бути віднесена до горіння залишків органічних сполук, які знаходяться в складі МААТП. В температурному інтервалі 300-700 °С згідно кривих ДТГ та ТГ відбувається ледь помітна монотонна втрата маси. При цьому хід кривої ДТА, на якій спостерігається ряд нечітких екстремумів свідчить про наявність декількох фазових переходів в інтервалі температур 300-700 °С. При $T_{\text{екстр}}$ близько 730 °С на кривих ДТГ і ДТА спостерігаються екстремуми, яким відповідає суттєва втрата маси на кривій ТГ. Цей ефект, як і для зразка (0.33) C,S_{TU}-TiO₂ (120/0) при 710 °С (рис. 11 а), може бути пов'язаний з руйнуванням поверхневих Ti-O-SO₃H груп [47], які утворюються внаслідок окиснення Ti-SH груп.

В ТПД-МС спектрах свіжеодержаного (0.33) C,S_{TU}-TiO₂ (120/0) (рис. 11 в) спостерігаються максимуми ТПД-МС профілів з $m/z = 28$, $m/z = 34$, $m/z = 44$, які можна віднести до десорбції відповідно CO⁺, H₂S⁺ та CO₂⁺. Тобто в (0.33) TiO₂ (120/0) в результаті золь-гель синтезу та СТО формується структура МААТП, в якому присутні сульфідні, карбонатні й, можливо, ацетатні групи, які стабілізують його структуру. Близькі величини температур, при яких спостерігаються максимуми в ТПД-МС профілях $m/z = 28$, $m/z = 34$, $m/z = 44$ в діапазоні температур 150-500 °С вказують на те, що процеси десорбції та руйнування МАТНП розпочинаються з руйнування карбонатних містків (при $T_{\text{екстр}}$ ~ 175 °С) і відбуваються в два етапи.

Спочатку спостерігається десорбція відповідно CO_2^+ , H_2S^+ , CO^+ (при $T_{\text{екстр}}$ відповідно 203, 216, 230 °C), а потім десорбція відповідно H_2S^+ , CO^+ , CO_2^+ (при $T_{\text{екстр}}$ відповідно 309, 309, 317 °C). В інтервалі температур 500-800 °C спостерігаються екстремуми в ТПД-МС профілях з $m/z = 44$, $m/z = 34$, $m/z = 28$ (при $T_{\text{екстр}}$ 639, 653, 688 °C) відповідно CO_2^+ , H_2S^+ , CO^+ . Слід зазначити, що в ТПД-МС профілі з $m/z = 18$ (H_2O^+) цим трьома групам екстремумів відповідають екстремуми при $T_{\text{екстр}}$ 200, 315, 680 °C, що свідчить про взаємопов'язаність процесів десорбції CO^+ , H_2S^+ , CO_2^+ та H_2O^+ . Десорбція лівової частки продуктів в некальцинованому зразку (рис. 11 в) відбувається в області температур 150-500 °C в два етапи - при $T_{\text{екстр}} \sim 203, 216, 230$ °C (відповідно CO_2^+ , H_2S^+ , CO^+) та при $T_{\text{екстр}} \sim 309, 309, 317$ °C (відповідно H_2S^+ , CO^+ , CO_2^+), що обумовлено, ймовірно, поступовим руйнуванням монодентатних та місткових ацетатних, карбонатних, а також сульфідних груп.

В ТПД-МС (0.33) $\text{C}_{\text{,STU-TiO}_2}$ (120/450) (рис. 11 г), на відміну від (0.33) $\text{C}_{\text{,STU-TiO}_2}$ (120/0) (рис. 11 в), не спостерігається профіль з $m/z = 34$, який відповідає десорбції H_2S^+ . Натомість з'являється профіль з $m/z = 64$, який можна віднести до десорбції SO_2^+ . З цього можна зробити висновок про те, що в процесі кальцинування на повітрі сульфідні групи окиснюються до сульфатних. В ТПД-МС (0.33) $\text{C}_{\text{,STU-TiO}_2}$ (120/450) (рис. 11 г) також спостерігаються максимуми ТПД-МС профілів з $m/z = 28$, $m/z = 44$, $m/z = 18$, які можна віднести до десорбції відповідно CO^+ , CO_2^+ , H_2O^+ . Разом з тим інтенсивність цих піків є суттєво нижчою у порівнянні з рис. 11 в внаслідок того, що в процесі кальцинування при 450 °C значна частина відповідних груп видаляється із зразка як це видно із термограми зразка (0.33) $\text{C}_{\text{,STU-TiO}_2}$ (120/0) (рис. 11 а), згідно якої ~ 90 % маси втрачається при його нагріванні до 450 °C. Згідно ТПД-МС профілів з $m/z = 18$ та $m/z = 28$ десорбція H_2O^+ та CO^+ відбувається синхронно при $T_{\text{екстр}}$ відповідно близько 120 °C та 110 °C. В ТПД-МС профілі з $m/z = 28$ спостерігаються ще п'ять екстремумів при $T_{\text{екстр}}$ близько 254, 352, 444, 471, 615 °C, з яких три останні співпадають з екстремумами в ТПД-МС профілі з $m/z = 44$ при $T_{\text{екстр}}$ близько 439, 472, 617 °C, який відповідає десорбції CO_2^+ . До цих трьох екстремумів також близькі екстремуми в ТПД-МС профілі з $m/z = 64$ при $T_{\text{екстр}}$ близько 429, 461, 645 °C, який відповідає десорбції SO_2^+ . З урахуванням того, що зразок (0.33) $\text{C}_{\text{,STU-TiO}_2}$ (120/450) (рис. 11 г) згідно даних рентгенофазового аналізу містить 95 % анатазу десорбція CO^+ , CO_2^+ , SO_2^+ може бути віднесена як до інтерстиціальних, так і до поверхневих допуючих карбонатних і сульфатних груп. Таким чином, результати термогравіметричного аналізу (рис. 11 а, б) та ТПД-МС (рис. 11 в, г) свідчать про наявність в одержаних зразках різних вуглець- та сіркувмістних груп. Раніше при дослідженні ТПД адсорбованих H_2S та SO_2 на поверхні TiO_2 [48] було показано, що H_2S та елементарна сірка можуть окиснюватись діоксидом титану і що десорбція H_2S відбувається при $T_{\text{екстр}} \sim 150$ °C [48]. Враховуючи це, а також наявність в ТПД МС профілі з $m/z = 34$ (рис. 11 в) для (0.33) $\text{C}_{\text{,STU-TiO}_2}$ (120/0) екстремумів ($T_{\text{екстр}} \sim 216$ °C та 309 °C) можна вважати, що сірка, яка є джерелом для H_2S^+ , є не адсорбованою, а хімічно зв'язаною. Це підтверджується результатами РФЕС аналізу.

Для визначення хімічного складу та ідентифікації хімічного стану атомів С, N, S, O, Ti в одержаних TiO_2 наноструктурах були досліджені їх РФЕС на прикладі зразків (0.33) $\text{C}_{\text{,STU-TiO}_2}$ (120/0) (рис. 12 а) та (0.33) $\text{C}_{\text{,STU-TiO}_2}$ (120/450) (рис. 12 б). Як видно з фрагментів оглядових спектрів (рис. 12 а, б) в РФЕС обох зразків присутні чіткі піки елементів Ti (460-465 eV) і O (~ 530 eV), а також сигнали меншої інтенсивності атомів елементів С, N, S (відповідно ~ 285 eV, ~ 400 eV, ~ 170 eV), які можуть з'явитися в РФЕС гелю в результаті сольвотермальної обробки золю, який містить тіосечовину, етанол, бутанол внаслідок інкорпорації в TiO_2 атомів С, N, S.

Оскільки в РФЕС (0.33) C,S_{TU}-TiO₂ (120/0) та (0.33) C,S_{TU}-TiO₂ (120/450) співвідношення атомних % Ti/O, розрахованих з урахуванням Ti-O граткової O1s компоненти відповідно при 531.7 eV (рис. 12 а, вставка) та 530.2 eV (рис. 12 б, вставка), згідно даних РФЕС становить не 1 : 2, а відповідно 1 : 1.74, в них спостерігається дефіцит кисню, що пояснюється входженням до складу його поверхні окрім атомів титану і кисню, для (0.33) C,S_{TU}-TiO₂ (120/0) (рис. 12 а), також атомів С (17.1 ат. %), S (0.36 ат. %), N (0.31 ат. %). В спектрах РФЕС високої роздільної здатності в області енергій зв'язку Ti2p присутні піки при 459.1 eV і 464.8 eV (рис. 12 а, вставка), що належать відповідно компонентам дуплету Ti2p_{3/2} і Ti2p_{1/2} (459.0 eV і 464.5 eV [36]). Знайдена енергія зв'язку Ti2p_{3/2} дозволяє ідентифікувати титан в цих зразках в ступені окиснення Ti⁴⁺, а дуплет меншої інтенсивності при вищих енергіях зв'язку (472.3 і 478.4 eV) з розширеними піками відноситься до плазмонних сателітів. В РФЕС в області O1s (рис. 12 а, вставка) наявні дві компоненти - більш інтенсивний пік при 530.2 eV (рис. 12 а, вставка), що може належати кисню Ti-O решітки (530.2 eV [44]) і уширений пік при 531.7 eV (рис. 12 а, вставка), який може відноситися як до карбонатного (533.0 eV [45]) і сульфатного кисню (531.6 [49]), так і до кисню в поверхневих OH (532.0 eV [44], 532.1 eV [50]) і C-O (532.1 eV [45]) групах. Згідно оглядових РФЕС спектрів (рис. 12 а, б) вміст атомів вуглецю є аномально завищеним щодо даних елементного аналізу і становить в обох зразках близько 30 ат. %. Найбільш інтенсивний з трьох піків пік (при 284.8 eV (рис. 12 а), що спостерігається в спектрах РФЕС високого розрішення в області енергій C1s, в основному сформований так званим стороннім (adventitious) вуглецем (типовий діапазон 284.5-285.0 eV), джерелом якого, як правило, є адсорбовані поверхнею з атмосфери домішкові органічні сполуки [44], [45]. Оскільки реальний загальний вміст вуглецю в зразках (0.33) C,S_{TU}-TiO₂ (120/0) та (0.33) C,S_{TU}-TiO₂ (120/450) згідно з результатами елементного аналізу становить відповідно 0.80 % та 0.40 %, можна вважати, що основна частка вуглецю (рис. 12 а, б) є сторонньою (adventitious) і не відноситься до досліджуваних зразків. Два інших піки приблизно однакової інтенсивності 286.3 eV і 288.8 eV (рис. 12 а, б) відповідають пікам, які зазвичай відносять до інтерстиціально інкорпорованого карбонату або до карбонату на поверхні зразка [44], [45]. Слід зазначити, що в РФЕС (0.33) C,S_{TU}-TiO₂ (120/0) (рис. 12 а) положення піків в області енергій зв'язків Ti2p, O1s, C1s в межах енергій ~ 0.1 eV співпадають з відповідними положеннями в РФЕС для (0.33) C,S_{TU}-TiO₂ (120/450) (рис. 12 б), що може свідчити про близькість хімічних станів зазначених елементів в цих зразках.

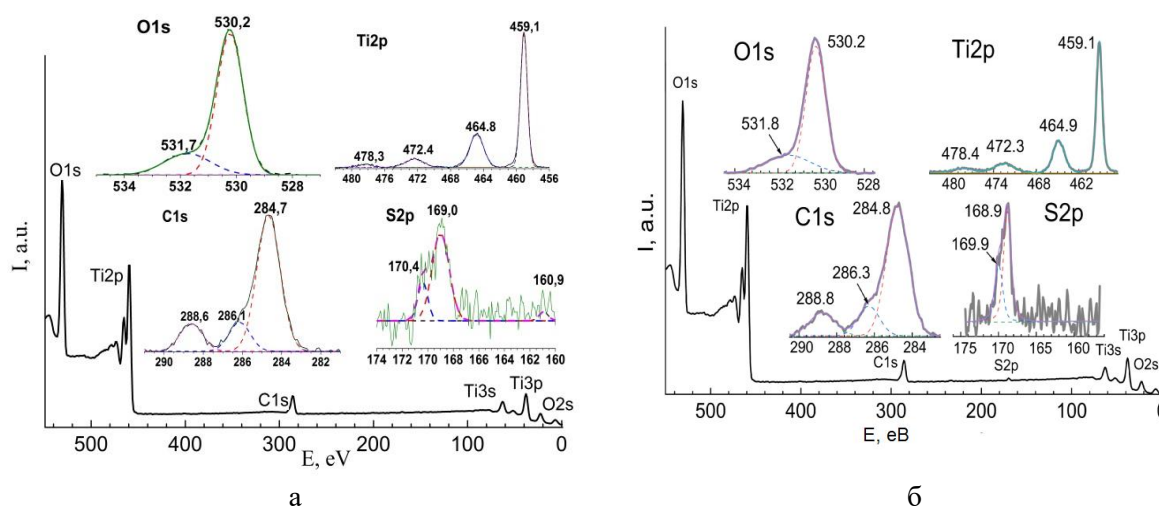


Рис. 12. РФЕС-спектри зразків: (а) (0.33) C,S_{TU}-TiO₂(120/0); (б) (0.33) C,S_{TU}-TiO₂ (120/450)

Положення енергії зв'язку в області S2p дуплету (170.4 eV і 169.0 eV, (рис. 12 а вставка) з компонентами спін-орбітального розщеплення відповідно S2p_{3/2} і S2p_{1/2} в спектрі РФЕС високої роздільної здатності для (0.33) C,S_{TU}-TiO₂ (120/0), як і для (0.33) C,S_{TU}-TiO₂ (120/450), переконливо свідчить про хімічний стан сірки як S⁶⁺ [49]. На думку авторів [49], які спостерігали схожі результати, це свідчить про формування при кальцинуванні в структурі TiO₂ залишків аніонів сірчаної кислоти і вказує на інкорпорування сірки S⁶⁺ в структуру TiO₂ (в міжвузлях та на поверхні). Як свідчать результати елементного та термогравіметричного аналізу, ІЧ- та РФЕС, ТПД-МС дослідження, структура кальцинованих зразків, зокрема (0.33) C,S_{TU}-TiO₂ (120/450), формується внаслідок руйнування при кальцинуванні структури МААТП, яка утворилась в результаті СТО і стабілізована групами (ацетатом, карбонатом, сульфатом, молекулами води, і, можливо, спиртів), який містить також сульфід, що узгоджується з результатами ІЧ-, термогравіметричного аналізу та РФЕС. Згідно РФЕС та результатів елементного аналізу, ТПД-МС в кальцинованому зразку залишається невелика кількість допуючих неметалів (C, S), які входять до складу міжвузлових та поверхневих карбонатних і сульфатних груп. В результаті кальцинування аморфна фаза втрачає значну кількість модифікуючих груп, включаючи сульфат (містковий та поверхневий), які утворюються завдяки окисненню сульфїду при кальцинуванні, що створює передумови для кристалізації анатазу.

В ІЧ-спектрах (рис. 13 а, криві 2-5) (*X*) C,S_{TU}-TiO₂ (120/450) області 900-400 см⁻¹ смуги, які можна віднести до коливань Ti-O-Ti каркасу, зростає із зростанням *X* в РС, що пояснюється зростанням вмісту аморфної фази, в якій завдяки наявності місткових груп кути та довжини зв'язків в Ti-O-Ti відрізняються від таких в анатазі. Із зростанням *X* в РС в ІЧ-спектрах цих зразків (рис. 13 а, криві 2-5) інтенсивність смуг, які можна віднести до коливань зв'язків ν₁(C-O) монодентатного й бідентатного карбонату зменшується, а інтенсивність смуг, які можуть бути віднесені до валентних симетричних та асиметричних коливань S-O зв'язків ν₃ (1130, 1049 см⁻¹), ν₁ (985 см⁻¹), ν₂ (469 см⁻¹) бідентатного сульфата та ν₃ (1040 см⁻¹) монодентатного сульфату [38], який являє собою в подібних зразках Ti-O-SO₃H групи, збільшується.

Разом з тим, в ІЧ-спектрі (0) C,S_{H2SO4}-TiO₂ (120/370) (рис. 13 б, крива 1) спостерігаються смуги, які можна віднести до місткових (1595 і 1452 см⁻¹) і бідентатних (1539 и 1452 см⁻¹) ацетатних груп [19]. Для зразка (0.32) C,S_{H2SO4}-TiO₂ (120/370), отриманого в присутності сульфатної кислоти в РС, в ІЧ-спектрі (рис. 13 б, крива 2), поряд з смугами ацетатних груп, інтенсивність яких зменшується, спостерігаються смуги в області 1250-1000 см⁻¹ і області 900-400 см⁻¹, які можна віднести до валентних коливань S-O зв'язків ν₃ (1195 см⁻¹), ν₁ (1000 см⁻¹), ν₂ (474(пл) см⁻¹), ν₄ (578(пл) см⁻¹) бідентатного сульфату, ν₂ (430, 460(пл) см⁻¹), ν₃ (1044 см⁻¹) монодентатно сульфату [38], а смуги при ν₃ (1128 см⁻¹), ν₄ (654, 606 см⁻¹) можуть бути віднесені як до монодентатно, так і до бідентатно сульфату [38]. Як показано в роботі [47], в подібних зразках монодентатний сульфат являє собою Ti-O-SO₃H групи. В ІЧ-спектрі зразка (0.64) C,S_{H2SO4}-TiO₂ (120/370) (рис. 13 б, криві 4) спостерігаються смуги при 1225, 1137, 1045, 985 см⁻¹, які можна віднести до симетричних та асиметричних коливань S-O зв'язків сульфат-йону з симетрією C_{2v} [38]. В ІЧ-спектрі зразка (0.80) C,S_{H2SO4}-TiO₂ (120/370) (рис. 13 б, крива 5) спостерігається смуга при 1130 см⁻¹ з плечами близько 1240, 1035, 1005 см⁻¹, які можна віднести до симетричних та асиметричних валентних коливань S-O зв'язків сульфат-йону з симетрією T_d [38].

Виходячи з цього, можна припустити, що в зразках з *X* = 0.32 і *X* = 0.64 сульфат-йон з поверхневими атомами титану зв'язаний монодентатно, тоді як в зразку з *X* = 0.80 він зв'язаний

містково та бідентатно. Інтенсивність і характер смуг в області $1250\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ при підвищенні X до 0.96 змінюється, що зумовлено зміною симетрії сульфат-іона з високосиметричної T_d , яка характерна для нез'язаного сульфату, до низькосиметричної C_{2v} , характерної для місткового і бідентатного SO_4^{2-} [38] (рис. 13 б, криві 3-6).

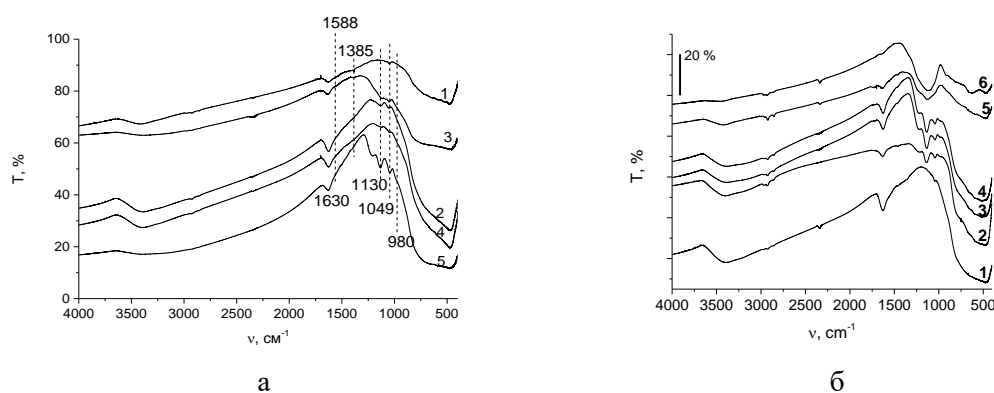


Рис. 13. ІЧ-спектри зразків $(X)\text{C,S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2$ (120/450) (а) при $X=$: 0 (1); 0,17 (2); 0,33 (3); 0,50 (4); 0,67 (5) та зразків $(X)\text{C,S}_{\text{H}_2\text{SO}_4}\text{-TiO}_2$ (120/370) (б) при X : 0 (1); 0,32 (2); 0,48 (3); 0,64 (4); 0,80 (5); 0,96 (6)

Висновки

Таким чином, в даній роботі з'ясовано вплив хімічної природи прекурсора допанту ($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, H_2SO_4 , HF , $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$), співвідношення (X) прекурсорів допанту та титану ($X = \text{ПКД}/\text{Ti}(\text{BuO})_4$) в реакційній суміші (РС) на хімічний і фазовий склад, морфологію, розміри кристалітів та наночастинок, текстуру HM-TiO_2 , а також вплив цих характеристик на фотокаталітичну активність при опроміненні світлом ультрафіолетового та видимого діапазону (ФКА^{UV/VIS}) HM-TiO_2 в процесах фотоокиснення доксицикліну.

Встановлено, що в кодопованих $(X)\text{C,N,F}_{\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}}\text{-TiO}_2$ (180/0) наноструктурах із зростанням X вміст анатазу не змінюється, збільшуються розміри кристалітів, зменшуються питома площа поверхні, зникає фаза брукіту, який забезпечує розділення фотогенерованих електрон-діркових пар, зменшується вміст міжвузлових C і N , які забезпечують здатність зразків поглинати світло видимого діапазону, внаслідок чого ФКА^{UV/VIS}{DC} зменшуються із зростанням X . Для відповідних кальцинованих зразків (450 °C) ці тенденції зберігаються, але ФКА^{UV/VIS}{DC} є меншою внаслідок руйнування поверхневих $\equiv\text{Ti-F}$ зв'язків та перетворення пластинчастих структур в сфероїдальні.

Показано, що для $(X)\text{C,F}_{\text{HF}}\text{-TiO}_2$ (180/0) наноструктур пластинчастої морфології із зростанням в РС $X=\text{HF}/\text{Ti}(\text{BuO})_4$ (0.62-1.54) зменшуються розміри кристалітів, зростають кількість поверхневих $\equiv\text{Ti-F}$ груп, вміст анатазу та міжвузлового вуглецю, який забезпечує поглинання видимого світла, що зумовлює збільшення ФКА^{UV/VIS}{DC}. Після кальцинування зразків (450 °C), яке супроводжується руйнуванням поверхневих $\equiv\text{Ti-F}$ зв'язків, змінами морфології, збільшенням розмірів кристалітів, зменшенням міжвузлового вуглецю, ФКА^{UV/VIS} істотно зменшується.

Вперше встановлено, що кодоповані наноструктури $(X)\text{C,S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2$ (120/0) містять Ti-SH групи, які в результаті кальцинування окиснюються з утворенням міжвузлової сірки (S^{6+}) та поверхневого сульфату, а об'єм елементарної комірки кодопованого анатазу зі збільшенням T_k , змінюється екстремально внаслідок змін співвідношення C/S . Для $(X)\text{C,S}_{\text{TU}}\text{-TiO}_2$ (120/450) зі зростанням X ФКА^{UV/VIS} зростає експоненційно зі збільшенням відсотку анатазу.

Показано, що в дрібнокристалічних сфероїдальних наноструктурах $(X)C_nS_{n-2}SO_4 \cdot xH_2O$ із зростанням X зменшується вміст анатазу, розміри його кристалітів, змінюється морфологія, мікрomezопориста структура трансформується в мезопористу та непористу, питома площа поверхні змінюється екстремально (при $X = 0.64$) через утворення $TiOSO_4 \cdot xH_2O$. Встановлено, що зі зростанням X , $ФКА^{UV}\{TC\}$ змінюється симбатно із змінами відсотку анатазу, а $ФКА^{VIS}\{TC\}$ знижується із зменшенням вмісту міжвузлового C та C/S внаслідок часткового руйнування TiO_2 і зростання вмісту аморфної і кристалічної фази титанілсульфату ($TiOSO_4 \cdot xH_2O$).

Література

1. Крюков А.И., Стрюк А.Л., Кучмий С.Я., Походенко В.Д. *Нанофотокатализ*, Академперіодика: Киев, 2013, с. 618.
2. Stroyuk O. *Solar Light Harvesting with Nanocrystalline Semiconductors*, Springer-Science+Business Media, B.V., 2018, V. 99.
3. Nasirian M., Lin Y.P., Bustillo-Lecompte C.F., Mehrvar M. Enhancement of Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Using Non-Metal Doping Methods under Visible Light: A Review. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2018, **15**(9), 2009–2032.
4. Kang X., Liu S., Dai Z., He Y., Song X., Tan Z. Titanium Dioxide: From Engineering to Applications; *Catalysts*, 2019, **9**(191), 1–32.
5. Etacheri V., Di Valentin C., Schneider J., Bahnemann D. Visible-Light Activation of TiO_2 Photocatalysts: Advances in Theory and Experiments. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem.*, 2015, **25**, 1–29.
6. Wang K., Janczarek M., Wei Z., Raja-Mogan T., Endo-Kimura M., Khedr T.M., Ohtani B., Kowalska E. Morphology-and Crystalline Composition-Governed Activity of Titania-Based Photocatalysts: Overview and Perspective. *Catalysts*, 2019, **9**, 1054–1084.
7. Kumar N., Chauhan N.S., Mittal A., Sharma S. TiO_2 and Its Composites as Promising Biomaterials: A Review. *BioMetals*, 2018, **31**(2), 147–159.
8. Pelaez M., Nolan N.T., Pillai S.C., Seery M.K., Falaras P., Kontos A.G., Dunlop P.S.M., Hamilton J.W.J., Byrne J.A., O'Shea K., Entezari M.H., Dionysiou D.D. A Review on the Visible Light Active Titanium Dioxide Photocatalysts for Environmental Applications. *Appl. Catal. B Environ.*, 2012, **125**, 331–349.
9. Seh Z.W., Li W., Cha J.J., Zheng G., Yang Y., Mcdowell M.T., Hsu P., Cui Y. Sulphur– TiO_2 Yolk–Shell Nanoarchitecture with Internal Void Space for Long-Cycle Lithium–Sulphur Batteries. *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 1331.
10. Романовская Н.И., Овчаров М.Л., Мишура А.М., Гранчак В.М., Манорик П.А. Фотокаталитическая Активность Наноструктур TiO_2 , сформированных золь-гель методом в присутствии плавиковой кислоты, в процессах превращения оксидов углерода. *Теор. exper. химия*, 2019, **55**(6), 373–380.
11. Romanovska N.I., Grebennikov V.M., Shulzhenko O.V., Yaremov P.S., Selyshchev O.V., Zahn D.R.T., Manoryk P.A. Influence of Conditions of Preparation of C,N,F- TiO_2 Nanostructures on Their Photocatalytic Activity in Doxycycline Photodegradation Process. *Theor. Exp. Chem.*, 2022, **58**(1), 40–47.
12. Романовская Н.И., Манорик П.А., Селищев А.В., Ермохина Н.И., Яремов П.С., Гребенников В.Н., Щербачев С.Н., Цан Д.Р.Т. Влияния модифицирования TiO_2 тиомочевинной на его фотокаталитическую активность в процессах деградации доксицилина. *Теор. exper. химия*, 2020, **56**(3), 172–180.
13. Романовская Н.И., Манорик П.А., Ермохина Н.И., Яремов П.С., Гребенников В.Н. Влияние структурно-размерных характеристик TiO_2 и его фотокаталитическая активность в реакции окисления тетрациклина. *Теор. exper. химия*, 2019, **55**(5), 316–324.
14. Ren L., Li Y., Hou J., Bai J., Mao M., Zeng M., Zhao X. The Pivotal Effect of the Interaction between Reactant and Anatase TiO_2 Nanosheets with Exposed {001} Facets on Photocatalysis for the Photocatalytic Purification of VOCs. *Appl. Catal. B*, 2016, **181**, 625–634.
15. Wang W., Zhou Y., Lu C., Ni Y., Rao W. The Effect of Hydrothermal Temperature on the Structure and

- Photocatalytic Activity of { 001 } Faceted Anatase TiO₂. *Mater. Lett.*, 2015, **160**, 231–234.
16. Yu J.C., Yu J., Zhang L., Ho W. Effects of F- Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO₂ Powders. *Chem. Mater.*, 2002, **148**(14), 3808–3816.
 17. Yu J., Yu J.C., Cheng B., Hark S.K., Iu K. The Effect of F-Doping and Temperature on the Structural and Textural Evolution of Mesoporous TiO₂ Powders. *J. Solid State Chem.*, 2003, **174**, 372–380.
 18. Yu J., Wang W., Cheng B., Su B. Enhancement of Photocatalytic Activity of Mesoporous TiO₂ Powders by Hydrothermal Surface Fluorination Treatment. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 6743–6750.
 19. Doeuff S., Henry M., Sanchez C. Hydrolysis of Titanium Alkoxides: Modification of the Molecular Precursor by Acetic Acid. *J. Non. Cryst. Solids*, 1987, **89**, 206–216.
 20. Wu J.C.S., Yeh C. Sol-Gel-Derived Photosensitive TiO₂ and Cu/TiO₂ Using Homogeneous Hydrolysis Technique. *J. Mater. Res.*, 2001, **16**(2), 615–620.
 21. Nishikiori H., Hayashibe M. Visible Light-Photocatalytic Activity of Sulfate-Doped Titanium Dioxide Prepared by the Sol–Gel Method. *Catalysts*, 2013, **3**, 363–377.
 22. Valentin C. Di, Pacchioni G. Trends in Non-Metal Doping of Anatase TiO₂: B , C , N and F. *Catal. Today*, 2013, **206**, 12–18.
 23. Ливер Е. Электронная Спектроскопия Неорганических Соединений, Мир. Москва, 1987, с. 445.
 24. Li Y., Jiang Y., Peng S., Jiang F. Nitrogen-Doped TiO₂ Modified with NH₄F for Efficient Photocatalytic Degradation of Formaldehyde under Blue Light-Emitting Diodes. *J. Hazard. Mater.*, 2010, **182**, 90–96.
 25. Cui Y., Du H., Wen L. Doped-TiO₂ Photocatalysts and Synthesis Methods to Prepare TiO₂ Films. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2008, **24**(5), 675–689.
 26. Linnik O., Chorna N., Smirnova N. Non-Porous Iron Titanate Thin Films Doped with Nitrogen: Optical, Structural, and Photocatalytic Properties. *Nanoscale Res. Lett.*, 2017, **12**(1), 249–259.
 27. Bickley R.I., Gonzalez-Carreno T., Lees J.S., Palmisano L., Tilley R. Structural Investigation of Titanium Dioxide Photocatalysts. *J. Solid State Chem.*, 1991, **92**, 178–190.
 28. Lin X., Fu D., Hao L., Ding Z. Synthesis and Enhanced Visible-Light Responsive of C,N,S-Tridoped TiO₂ Hollow Spheres. *J. Environ. Sci.*, 2013, **25**(10), 2150–2156.
 29. Wang P., Yap P.S., Lim T.T. C-N-S Tridoped TiO₂ for Photocatalytic Degradation of Tetracycline under Visible-Light Irradiation. *Appl. Catal. A*, 2011, **399**(1–2), 252–261.
 30. Xiang Q., Yu J., Jaroniec M. Nitrogen and Sulfur Co-Doped TiO₂ Nanosheets with Exposed {001} Facets: Synthesis, Characterization and Visible-Light Photocatalytic Activity. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**(11), 4853–4861.
 31. Xu J.H., Li J., Dai W.L., Cao Y., Li H., Fan K. Simple Fabrication of Twist-like Helix N,S-Codoped Titania Photocatalyst with Visible-Light Response. *Appl. Catal. B*, 2008, **79**, 72–80.
 32. Periyat P., McCormack D.E., Hinder S.J., Pillai S.C. One-Pot Synthesis of Anionic (Nitrogen) and Cationic (Sulfur) Codoped High-Temperature Stable, Visible Light Active, Anatase Photocatalysts. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**(8), 3246–3253.
 33. Eslami A., Amini M.M., Yazdanbakhsh A.R., Mohseni-Bandpei A., Safari A.A., Asadi A. N,S Co-Doped TiO₂ Nanoparticles and Nanosheets in Simulated Solar Light for Photocatalytic Degradation of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs in Water: A Comparative Study. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2016, **91**(10), 2693–2704.
 34. Lim M., Zhou Y., Wood B., Guo Y., Wang L., Rudolph V., Lu G. Fluorine and Carbon Codoped Macroporous Titania Microspheres: Highly Effective Photocatalyst for the Destruction of Airborne Styrene under Visible Light. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 19655–19661.
 35. Xu P., Xu T., Lu J., Gao S., Hosmane N.S., Huang B., Dai Y., Wang Y. Visible-Light-Driven Photocatalytic S- and C- Codoped Meso/Nanoporous TiO₂. *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**, 1128–1134.
 36. Naik B., Parida K.M., Gopinath C.S. Facile Synthesis of N- and S-Incorporated Nanocrystalline TiO₂ and Direct Solar-Light-Driven Photocatalytic Activity. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 19473–19482.
 37. Di Valentin C., Finazzi E., Pacchioni G., Selloni A., Livraghi S., Paganini M.C., Giamello E. N-Doped TiO₂: Theory

- and Experiment. *Chem. Phys.*, 2007, **339**(1–3), 44–56.
38. Накамото К. ИК-Спектры и Спектры КР Нерганических и Координационных Соединений; Мир: Москва, 1991, с. 455.
 39. Huang D., Liao S., Quan S., Liu L., He Z., Wan J., Zhou W. Preparation and Characterization of Anatase N–F-Codoped TiO₂ Sol and Its Photocatalytic Degradation for Formaldehyde. *J. Mater. Res.*, 2007, **22**, 2389–2397.
 40. Lv K., Xiang Q., Yu J. Effect of Calcination Temperature on Morphology and Photocatalytic Activity of Anatase TiO₂ Nanosheets with Exposed {001} Facets. *Appl. Catal. B*, 2011, **104**, 275–281.
 41. Sadoc A., Body M., Legein C., Biswal M., Fayon F., Rocquefelte X. NMR Parameters in Alkali, Alkaline Earth and Rare Earth Fluorides from First Principle Calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 18539–18550.
 42. Zeng L., Song W., Li M., Jie X., Zeng D., Xie C. Comparative Study on the Visible Light Driven Photocatalytic Activity between Substitutional Nitrogen Doped and Interstitial Nitrogen Doped TiO₂. *Appl. Catal. A*, 2014, **488**, 239–247.
 43. Yu J., Xiang Q., Mann S. One-Step Hydrothermal Fabrication and Photocatalytic Activity of Surface-Fluorinated TiO₂ Hollow Microspheres and Tabular Anatase Single Micro-Crystals with High-Energy Facets. *CrystEngComm*, 2010, **12**, 872–879.
 44. Palanivelu K., Im J.-S., Lee Y.-S. Carbon Doping of TiO₂ for Visible Light Photo Catalysis - A Review. *Carbon Lett.*, 2007, **8**(3), 214–224.
 45. Wu X., Yin S., Dong Q., Guo C., Li H., Kimura T., Sato T. Synthesis of High Visible Light Active Carbon Doped TiO₂ Photocatalyst by a Facile Calcination Assisted Solvothermal Method. *Appl. Catal. B*, 2013, **142–143**, 450–457.
 46. Pany S., Naik B., Martha S., Parida K. Plasmon Induced Nano Au Particle Decorated over S,N-Modified TiO₂ for Exceptional Photocatalytic Hydrogen Evolution under Visible Light. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 839–846.
 47. Манорик П.А., Лампека Я.Д., Ермохина Н.И., Цымбал Л.В., Тельбиз Г.М., Гуртовий Р.И. Функциональные материалы на основе диоксида титана различной морфологии и металл-органических каркасных соединений. *Теор. експер. химия*, 2017, **53**(5), 326–334.
 48. Chen Y., Jiang Y., Li W., Jin R., Tang S. Adsorption and Interaction of H₂S/SO₂ on TiO₂. *Catal. Today*, 1999, **50**, 39–47.
 49. Ohno T., Akiyoshi M., Umebayashi T., Asai K., Mitsui T., Matsumura M. Preparation of S-Doped TiO₂ Photocatalysts and Their Photocatalytic Activities under Visible Light. *Appl. Catal. A*, 2004, **265**, 115–121.
 50. Szatmáry L., Bakardjieva S., Šubrt J., Bezdička P., Jirkovský J., Bastl Z., Brezová V., Korenko M. Sulphur Doped Nanoparticles of TiO₂. *Catal. Today*, 2011, **161**(1), 23–28.

References

1. Kryukov A.I., Stroyuk A.L., Kuchmiy S.Ya., Pokhodenko. V. D. Nanophotocatalysis, Akadempriodika: Kyiv, 2013, p. 618. [in Russian].
2. Stroyuk O. *Solar Light Harvesting with Nanocrystalline Semiconductors*, Springer-Science+Business Media, B.V., 2018, V. 99.
3. Nasirian M., Lin Y.P., Bustillo-Lecompte C.F., Mehrvar M. Enhancement of Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Using Non-Metal Doping Methods under Visible Light: A Review. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2018, **15**(9), 2009–2032.
4. Kang X., Liu S., Dai Z., He Y., Song X., Tan Z. Titanium Dioxide: From Engineering to Applications; *Catalysts*, 2019, **9**(191), 1–32.
5. Etacheri V., Di Valentin C., Schneider J., Bahnemann D. Visible-Light Activation of TiO₂ Photocatalysts: Advances in Theory and Experiments. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem.*, 2015, **25**, 1–29.
6. Wang K., Janczarek M., Wei Z., Raja-Mogan T., Endo-Kimura M., Khedr T.M., Ohtani B., Kowalska E. Morphology-and Crystalline Composition-Governed Activity of Titania-Based Photocatalysts: Overview and

- Perspective. *Catalysts*, 2019, **9**, 1054–1084.
7. Kumar N., Chauhan N.S., Mittal A., Sharma S. TiO₂ and Its Composites as Promising Biomaterials: A Review. *BioMetals*, 2018, **31**(2), 147–159.
 8. Pelaez M., Nolan N.T., Pillai S.C., Seery M.K., Falaras P., Kontos A.G., Dunlop P.S., Hamilton J.W.J., Byrne J.A., O'Shea K., Entezari M.H., Dionysiou D.D. A Review on the Visible Light Active Titanium Dioxide Photocatalysts for Environmental Applications. *Appl. Catal. B*, 2012, **125**, 331–349.
 9. Seh Z.W., Li W., Cha J.J., Zheng G., Yang Y., Mcdowell M.T., Hsu P., Cui Y. Sulphur–TiO₂ Yolk–Shell Nanoarchitecture with Internal Void Space for Long-Cycle Lithium–Sulphur Batteries Batteries. *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 1331.
 10. Romanovska N.I., Ovcharov M.L., Mishura A.M., Granchak V.M., Manoryk P.A. Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanostructures Formed by the Sol-Gel Method in the Presence of Hydrofluoric Acid in Carbon Oxide Conversion Processes. *Theor. Exp. Chem.*, 2019, **55**(6), 373–380. [in Russian].
 11. Romanovska N.I., Grebennikov V.M., Shulzhenko O.V., Yaremov P.S., Selyshchev O.V., Zahn D.R.T., Manoryk P.A. Influence of Conditions of Preparation of C,N,F-TiO₂ Nanostructures on Their Photocatalytic Activity in Doxycycline Photodegradation Process. *Theor. Exp. Chem.*, 2022, **58**(1), 40–47.
 12. Romanovska N.I., Manoryk P.A., Selishchev O.V., Ermokhina N.I., Yaremov P.S., Grebennikov V.M., Shcherbakov S.N., Zahn D.R.T. Effects of Modification of TiO₂ by Thiourea on Its Photocatalytic Activity in Doxycycline Degradation Processes. *Theor. Exp. Chem.*, 2020, **56**(3), 172–180. [in Russian].
 13. Romanovska N.I., Manoryk P.A., Ermokhina N.Y., Yaremov P.S., Grebennikov V.M., Influence of the Structural and Dimensional Characteristics of TiO₂ and Its Photocatalytic Activity in the Oxidation Reaction of Tetracycline. *Theor. Exp. Chem.*, 2019, **55**(5), 316–324. [in Russian].
 14. Ren L., Li Y., Hou J., Bai J., Mao M., Zeng M., Zhao X. The Pivotal Effect of the Interaction between Reactant and Anatase TiO₂ Nanosheets with Exposed {001} Facets on Photocatalysis for the Photocatalytic Purification of VOCs. *Appl. Catal. B*, 2016, **181**, 625–634.
 15. Wang W., Zhou Y., Lu C., Ni Y., Rao W. The Effect of Hydrothermal Temperature on the Structure and Photocatalytic Activity of { 001 } Faceted Anatase TiO₂. *Mater. Lett.*, 2015, **160**, 231–234.
 16. Yu J.C., Yu J., Zhang L., Ho W. Effects of F-Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO₂ Powders. *Chem. Mater.*, 2002, **148**(14), 3808–3816.
 17. Yu J., Yu J.C., Cheng B., Hark S.K., Iu K. The Effect of F - Doping and Temperature on the Structural and Textural Evolution of Mesoporous TiO₂ Powders. *J. Solid State Chem.*, 2003, **174**, 372–380.
 18. Yu J., Wang W., Cheng B., Su B. Enhancement of Photocatalytic Activity of Mesoporous TiO₂ Powders by Hydrothermal Surface Fluorination Treatment. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 6743–6750.
 19. Doeuff S., Henry M., Sanchez C. Hydrolysis of Titanium Alkoxides: Modification of the Molecular Precursor by Acetic Acid. *J. Non. Cryst. Solids*, 1987, **89**, 206–216.
 20. Wu J.C.S., Yeh C. Sol-Gel-Derived Photosensitive TiO₂ and Cu/TiO₂ Using Homogeneous Hydrolysis Technique. *J. Mater. Res.*, 2001, **16**(2), 615–620.
 21. Nishikiori H., Hayashibe M. Visible Light-Photocatalytic Activity of Sulfate-Doped Titanium Dioxide Prepared by the Sol–Gel Method. *Catalysts*, 2013, **3**, 363–377.
 22. Valentin C., Di Pacchioni G. Trends in Non-Metal Doping of Anatase TiO₂: B, C, N and F. *Catal. Today*, 2013, **206**, 12–18.
 23. Lever E. Electronic Spectroscopy Neorancheskyi Soudhenyy, Myr.; Moscow, 1987, p. 445. [in Russian].
 24. Li Y., Jiang Y., Peng S., Jiang F. Nitrogen-Doped TiO₂ Modified with NH₄F for Efficient Photocatalytic Degradation of Formaldehyde under Blue Light-Emitting Diodes. *J. Hazard. Mater.*, 2010, **182**, 90–96.
 25. Cui Y., Du H., Wen L. Doped-TiO₂ Photocatalysts and Synthesis Methods to Prepare TiO₂ Films. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2008, **24**(5), 675–689.
 26. Linnik O., Chorna N., Smirnova N. Non-Porous Iron Titanate Thin Films Doped with Nitrogen: Optical, Structural, and Photocatalytic Properties. *Nanoscale Res. Lett.*, 2017, **12**(1), 249–259.

27. Bickley R.I., Gonzalez-Carreno T., Lees J.S., Palmisano L., Tilley R.J. Structural Investigation of Titanium Dioxide Photocatalysts. *J. Solid State Chem.*, 1991, **92**, 178–190.
28. Lin X., Fu D., Hao L., Ding Z. Synthesis and Enhanced Visible-Light Responsive of C,N,S-Tridoped TiO₂ Hollow Spheres. *J. Environ. Sci.*, 2013, **25**(10), 2150–2156.
29. Wang P., Yap P.S., Lim T.T. C-N-S Tridoped TiO₂ for Photocatalytic Degradation of Tetracycline under Visible-Light Irradiation. *Appl. Catal. A*, 2011, **399**(1–2), 252–261.
30. Xiang Q., Yu J., Jaroniec M. Nitrogen and Sulfur Co-Doped TiO₂ Nanosheets with Exposed {001} Facets: Synthesis, Characterization and Visible-Light Photocatalytic Activity. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**(11), 4853–4861.
31. Xu J.H., Li J., Dai W.L., Cao Y., Li H., Fan K. Simple Fabrication of Twist-like Helix N,S-Codoped Titania Photocatalyst with Visible-Light Response. *Appl. Catal. B*, 2008, **79**, 72–80.
32. Periyat P., McCormack D.E., Hinder S.J., Pillai S.C. One-Pot Synthesis of Anionic (Nitrogen) and Cationic (Sulfur) Codoped High-Temperature Stable, Visible Light Active, Anatase Photocatalysts. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**(8), 3246–3253.
33. Eslami A., Amini M.M., Yazdanbakhsh A.R., Mohseni-Bandpei A., Safari A.A., Asadi A. N,S Co-Doped TiO₂ Nanoparticles and Nanosheets in Simulated Solar Light for Photocatalytic Degradation of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs in Water: A Comparative Study. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2016, **91**(10), 2693–2704.
34. Lim M., Zhou Y., Wood B., Guo Y., Wang L., Rudolph V., Lu G. Fluorine and Carbon Codoped Macroporous Titania Microspheres: Highly Effective Photocatalyst for the Destruction of Airborne Styrene under Visible Light. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 19655–19661.
35. Xu P., Xu T., Lu J., Gao S., Hosmane N.S., Huang B., Dai Y., Wang Y. Visible-Light-Driven Photocatalytic S- and C- Codoped Meso/Nanoporous TiO₂. *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**, 1128–1134.
36. Naik B., Parida K.M., Gopinath C.S. Facile Synthesis of N- and S-Incorporated Nanocrystalline TiO₂ and Direct Solar-Light-Driven Photocatalytic Activity. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 19473–19482.
37. Di Valentin C., Finazzi E., Pacchioni G., Selloni A., Livraghi S., Paganini M.C., Giamello E. N-Doped TiO₂: Theory and Experiment. *Chem. Phys.*, 2007, **339**(1–3), 44–56.
38. Nakamoto K. IR-Spectra and KR Spectra of Non-organic and Coordinating Combined, Mir: Moscow, 1991, p. 455. [in Russian].
39. Huang D., Liao S., Quan S., Liu L., He Z., Wan J., Zhou W. Preparation and Characterization of Anatase N–F-Codoped TiO₂ Sol and Its Photocatalytic Degradation for Formaldehyde. *J. Mater. Res.*, 2007, **22**, 2389–2397.
40. Lv K., Xiang Q., Yu J. Effect of Calcination Temperature on Morphology and Photocatalytic Activity of Anatase TiO₂ Nanosheets with Exposed {001} Facets. *Appl. Catal. B*, 2011, **104**, 275–281.
41. Sadoc A., Body M., Legein C., Biswal M., Fayon F., Rocquefelte X.B.F. NMR Parameters in Alkali, Alkaline Earth and Rare Earth Fluorides from First Principle Calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 18539–18550.
42. Zeng L., Song W., Li M., Jie X., Zeng D., Xie C. Comparative Study on the Visible Light Driven Photocatalytic Activity between Substitutional Nitrogen Doped and Interstitial Nitrogen Doped TiO₂. *Appl. Catal. A*, 2014, **488**, 239–247.
43. Yu J., Xiang Q., Mann S. One-Step Hydrothermal Fabrication and Photocatalytic Activity of Surface-Fluorinated TiO₂ Hollow Microspheres and Tabular Anatase Single Micro-Crystals with High-Energy Facets. *CrystEngComm*, 2010, **12**, 872–879.
44. Palanivelu K., Im J.-S., Lee Y.-S. Carbon Doping of TiO₂ for Visible Light Photo Catalysis - A Review . *Carbon Lett.*, 2007, **8**(3), 214–224.
45. Wu X., Yin S., Dong Q., Guo C., Li H., Kimura T., Sato T. Synthesis of High Visible Light Active Carbon Doped TiO₂ Photocatalyst by a Facile Calcination Assisted Solvothermal Method. *Appl. Catal. B*, 2013, **142–143**, 450–457.
46. Pany S., Naik B., Martha S., Parida K. Plasmon Induced Nano Au Particle Decorated over S,N-Modified TiO₂ for Exceptional Photocatalytic Hydrogen Evolution under Visible Light. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**,

839–846.

47. Manoryk P.A., Lampeka Y.D., Ermokhina N.I., Tsymbal L.V., Telbiz G.M., Gurtovyi. R.I. Functional Materials Based on Titanium Dioxide of Different Morphology and Metal-Organic Frameworks. *Theor. Exp. Chem.*, 2017, **53**(5), 326–334. [in Russian].
48. Chen Y., Jiang Y., Li W., Jin R., Tang S. Adsorption and Interaction of H₂S/SO₂ on TiO₂. *Catal. Today*, 1999, **50**, 39–47.
49. Ohno T., Akiyoshi M., Umebayashi T., Asai K., Mitsui T., Matsumura M. Preparation of S-Doped TiO₂ Photocatalysts and Their Photocatalytic Activities under Visible Light. *Appl. Catal. A*, 2004, **265**, 115–121.
50. Szatmáry L., Bakardjieva S., Šubrt J., Bezdička P., Jirkovský J., Bastl Z., Brezová V., Korenko M. Sulphur Doped Nanoparticles of TiO₂. *Catal. Today*, 2011, **161**(1), 23–28.

Надійшла до редакції 29.10.2024

Nonmetal doped TiO₂ nanostructures: preparation, chemical states of dopants, properties

Natalia I. Romanovska, Petro A. Manoryk

L.V. Pisazhevskii Institute of Physical Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
31 Nauky Aven., Kyiv, 03028, Ukraine, e-mail: nat.romanovska@gmail.com

In this work, hydrofluoric acid and ammonium hydrofluoride were used as fluorine precursors, and thiourea and sulfuric acid - as sulfur precursors, and the phase composition, morphology, texture, and electronic structure of non-metals doped TiO₂ nanostructures compared, the chemical state of dopants in the obtained materials was examined, and the influence of the specified factors on photocatalytic activity in the processes of photodegradation of complex organic compounds, for example on antibiotic of the tetracycline series – doxycycline, was studied. It is shown that hydrofluoric acid and thiourea lead to the formation of anatase, while at low ratios of ammonium hydrofluoride to titanium butoxide, anatase heterostructures with brookite are formed, and at high ratios of sulfuric acid to titanium butoxide, the formation of the crystalline phase of titanyl sulfate is observed. It was determined that hydrofluoric acid causes the formation Sheet-like morphology, and the presence of sulfuric acid in the sol-gel reaction mixture leads to the formation of spheroidal particles, which at small ratios of sulfuric acid to titanium butoxide form loosely agglomerated particles of spheroidal morphology, which are formed from anatase crystallites. The photocatalytic activity of codoped TiO₂ nanostructures in the doxycycline photodegradation process under UV and visible light irradiation was investigated and it was established that under UV light irradiation the activity mainly depends on the phase composition and crystallite sizes, while under visible light irradiation the activity depends from the interstitial dopants content that increase the materials sensitivity to visible light. It was established that nitrogen, carbon and fluorine co-doped TiO₂ nanostructures obtained in the presence of ammonium hydrofluoride are characterized by the presence of surface Ti-F groups and interstitial carbon and surface carbonate, while carbon and sulfur co-doped TiO₂ nanostructures obtained in the presence of thiourea after hydrothermal treatment contain Ti-SH groups, which are oxidized as a result of calcination at 450 °C are oxidized with the formation of interstitial sulfur (S⁶⁺) and surface sulfate.

Keywords: titanium dioxide, doping, sulfur, fluorine, photocatalysis, doxycycline