

УДК 544.03; 544.4

<https://doi.org/10.15407/kataliz2023.34.060>

Вплив механохімічної обробки суміші двох оксидів на базі TiO_2 на фізико-хімічні та фотокаталітичні властивості одержаних композитів в деградації метронідазолу

Олена В. Кізюн¹, Олена В. Сачук², Валерій О. Зажигалов¹, Людмила Й. Котинська¹

¹ Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна, e-mail: kiz68@i.ua

² Державний науково-дослідний експертно-криміналістичний центр Міністерства внутрішніх справ України
вул. Богомольця, 10, Київ, 01601, Україна

Досліджено вплив механохімічної обробки оксидних композитів на основі TiO_2 (TiO_2/ZnO , $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$, TiO_2/MgO , $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ з мольним співвідношенням 1:1) на їх фізико-хімічні властивості. Показано, що обробка веде до зміни кристалічної структури вихідних оксидів без утворення нових фаз, суттєвого подрібнення частинок, що часом супроводжується аморфізацією обох або одного з оксидів. В результаті механохімічної обробки відбувається збільшення питомої поверхні композитів, окрім $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ зразка, для якого подрібнення супроводжується агломерацією, що веде до деякого зменшення питомої поверхні. Встановлено, що в результаті обробки відбувається зміна морфології поверхні композицій, та в деяких випадках перерозподіл елементів в приповерхневому шарі. Значне зменшення розміру частинок оксидів веде до утворення зон щільного контакту між оксидами в композиті. Встановлено фотокаталітичні властивості вихідних композицій та зразків після їх механохімічної обробки в реакції деградації метронідазолу при УФ-опроміненні. Показано відсутність залежності константи швидкості фотореакції та ступеню деградації метронідазолу від ширини забороненої зони, що пояснюється більшим впливом локальної активації на фотопроцес, ніж колективними властивостями твердого тіла. Встановлено, що суміш оксиду титану з іншим оксидом веде до утворення ефективного каталізатора фотодеградації метронідазолу з ступенем його перетворення 95-98 % (після 5 год. реакції), що на 4-7 % вище ніж у вихідного діоксиду титану.

Ключові слова: механохімічна обробка, композиції діоксид титану-оксиди металів, фотокаталіз, метронідазол

Вступ

Традиційні методи синтезу (піроліз розчинів солей, сумісний гідроліз солей, гомогенне співосадження та ін.), які використовуються для одержання складних нанорозмірних матеріалів, мають ряд недоліків та не завжди дозволяють одержати композити з покращеними характеристиками. До деяких недоліків цих методів можна віднести: застосування в якості вихідних реагентів солей металів, що обумовлює необхідність подальшого видалення катіонів, подальший високотемпературний прогрів синтезованих композитів порошоків і як результат забруднення стічних вод та повітря. Твердофазний синтез композитів з оксидів, так як і додатковий прогрів супроводжуються зниження питомої поверхні та об'єму пор. Альтернативним традиційним методам є механохімічний синтез, при якому в якості вихідних речовин використовують оксиди металів, обробку проводять на повітрі, тобто стадії прогріву одержаного композиту та нейтралізації шкідливих викидів виключаються [1-6]. При мінімальних витратах енергії, інтенсифікації проведення процесів даний метод синтезу дозволяє одержати композитні нанорозмірні матеріали з високою каталітичною активністю в різних реакціях, включаючи фотокаталітичні [5-8].

На сьогоднішній день забруднення навколишнього середовища, зокрема водних джерел, різними органічними речовинами є головною проблемою для життя біологічного виду. Одними з небезпечних забруднювачів є фармацевтичні сполуки, особливо антибіотики (АБ), внаслідок широкого їхнього застосування. Метронідазол (2-метил-5-нитромідазол-1-етанол, МН) є популярним медичним засобом для лікування інфекційних захворювань, які спричинені дією різноманітних бактерій. Але поряд з корисними лікувальними властивостями МН має токсичні, мутагенні та канцерогенні характеристики. Отже, видалення залишків даного медичного препарату з стічних вод є важливою та актуальною проблемою. Більшість АБ, як і інші органічні забруднювачі, не піддаються біодеградації і повністю не видаляються з водного середовища такими методами, як адсорбція, озонування та ін. [9] Перспективним методом очищення є фотокаталіз, який активно застосовується в первинній обробці води [10-14].

Відомо, що одним з ефективних фотокаталізаторів є діоксид титану, який хімічно і механічно стабільний при ультрафіолетовому опроміненні (УФО), не є токсичною речовиною та має промислову доступність [10, 15-18]. Особливий інтерес представляють двокомпонентні системи на основі даного оксиду, методи синтезу яких суттєво впливають на їхні фізико-хімічні властивості, а саме: на формування наночастинок, їхні розміри та форму, питому поверхню, морфологію та фотокаталітичні властивості [7, 15, 17-22].

В даній роботі було досліджено вплив механохімічної обробки суміші двох оксидів, одним з яких був діоксид титану, на фізико-хімічні властивості одержаних композитів та їхні фотокаталітичні властивості у деструкції МН у водному середовищі при УФ-опроміненні.

Експеримент

Матеріали та методи

Було приготовлено еквімолярні суміші TiO_2/ZnO , $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$, TiO_2/MgO , $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ з співвідношенням 1 : 1 з оксидів TiO_2 (чда), ZnO (ч), ZrO_2 (ч), MgO (чда), SnO_2 (ч), Nb_2O_5 (ч). Всі зразки поділені на дві частини: 1) вихідна суміш; 2) суміш, яка оброблена механохімічно. МХО активацію зразків проводили впродовж 1 та 4 годин у високоенергетичному планетарному млині «Pulversitte-6» фірми Fritsch при 550 об/хв з використанням стакану ємністю 250 мл і кульок діаметром 5 мм, виготовлених з діоксиду цирконію. Співвідношення ваги оксидної суміші до ваги кульок складало 1 : 10.

Фізико-хімічні властивості даних систем досліджені наступними методами: текстурні параметри були досліджені на приладі NOVA-220e Gas Sorption Analyzer (Quantachrome); структурний аналіз (РФА) проводили методом порошкової рентгенографії на дифрактометрі DRON-3М з використанням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання з довжиною хвилі 1.5418 \AA зі скануванням в інтервалі кутів 2θ $10-90^\circ$, розрахунок відстаней (d , нм) між площинами з отриманих рентгенограм зразків проводили за формулою Вульфа-Брега: $d = n\lambda/2\sin\theta$, розрахунок розміру кристалітів (L , нм) проводили з використанням методу, який базується на рівнянні Шерера: $L = k\lambda/\beta\cos\theta$, одержані дифрактограми зразків аналізували за допомогою електронної бази даних JCPDS; морфологія поверхні зразків досліджена методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) на електронному мікроскопі Tescan Vega 3 LMU з двома детекторами SE (режим «вторинних електронів») та BSE (режим «відбитих електронів»); дослідження елементного складу поверхні зразків було здійснено за допомогою енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізатора Oxford Instruments Aztec з детектором ONE X-Max^N20.

Фотокаталітичні властивості зразків досліджені в деструкції метронідазолу (МН) (0.015 г/л) (АТ «Лубнифарм», № UA/6538/01/01, код АТХ J01XD01) у водному середовищі при ультрафіолетовому опроміненні (УФО, ртутна лампа високого тиску Optima потужністю 125 Вт, яка випромінює лише в УФ-частині спектра з $\lambda = 365$ нм). Дослідження фотодеградації антибіотику проводили в скляному стакані з робочим розчином 300 мл і каталізатором вагою 0.15 г. Впродовж 1 год розчин перемішували без УФО для досягнення адсорбційної рівноваги. Тривалість процесу фотокаталітичної деструкції була 1-5 год при постійному інтенсивному перемішуванні. Для визначення фотокаталітичної активності синтезованих композитів вимірювали оптичну густину (D) розчинів за певний час на приладі UV-Vis spectrometer Shimadzu UV-2450 в діапазоні хвиль 200-800 нм. З одержаних даних була розрахована константа швидкості деградації МН (K_d) для кожного досліджуваного каталізатора з кривих залежностей $\ln(D/D_0)$ від часу за формулою: $K_d = \ln(D/D_0)/\Delta t$. Ступінь фотокаталітичної ефективності (G) визначали шляхом вимірювання поглинання робочих розчинів при довжині хвилі 320 нм, відповідно МН, за формулою:

$$G = (C_0 - C)/C_0 \times 100 = (D_0 - D)/D_0 \times 100,$$

де C_0 - початкова концентрація розчину, C - концентрація розчину в певний момент часу, D_0 - початкове поглинання розчину (коли $t = 0$ хв) і D - поглинання розчину після 1-5 год фотодеградації при відповідній λ_{\max} . Значення ширини забороненої зони були визначені за допомогою феноменологічної теорії Кубелки-Мунка в припущенні непрямой забороненої зони. За допомогою методу електронної спектроскопії (ЕС) було визначено ширину забороненої зони (E_g), яка була розрахована з адсорбційної смуги поглинання за допомогою формули: $E_g = hc/\lambda_0$, де h - стала Планка ($4.135 \cdot 10^{-15}$ еВ·с); c - швидкість світла ($3 \cdot 10^8$ м/с); λ_0 - довжина хвилі, що відповідає значенню краю поглинання.

Результати та їх обговорення

Дослідження фізико-хімічних властивостей оксидних композитів

Структурні характеристики вихідних та синтезованих композитів були проаналізовані методом РФА. Як можна бачити з даних наведених рентгенограм (рис. 1, 2, 3) вихідні суміші мають кристалічну структуру та їхні основні рефлекси відповідають фазам оксидів, які входять до їхнього складу (TiO_2 JCPDS 88-1175, ZrO_2 JCPDS 37-1484, MgO JCPDS 45-946, SnO_2 JCPDS 41-1445, ZnO JCPDS 36-1451, Nb_2O_5 JCPDS 30-0873). На рентгенограмах всіх систем діоксид титану має два базових рефлекси від (110) та (101) площин при $2\theta = 27.4^\circ$ та 36.05° , які відповідають фазі рутилу. Встановлено, що МХО зразків змінює ступінь кристалічності вихідних оксидів. Одержані результати дозволяють поділити зразки на три групи. До першої групи можна віднести зразки, які після МХО стають повністю аморфні (рис. 1). Для другої групи зразків характерно повна аморфізація одного з оксидів, тоді як другий зберігає головні рефлекси, але вони є менш інтенсивні. Така картина притаманна для $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ системи (рис. 2), де фаза діоксиду титану стає аморфною, а для діоксиду олова характерно розширення базових рефлексів з різким падінням їх інтенсивності, що свідчить про зменшення розміру його частинок (табл. 1). Третій випадок, характеризується наявністю рефлексів від двох оксидів, але їх інтенсивність суттєво знижується (рис. 3). Треба відмітити, що для TiO_2/ZnO системи такий результат може бути пов'язаний також з тим, що час МХО складав лише 1 год, тоді як інші системи оброблялись впродовж 4 год. Загалом, слід вказати, що МХО оксидних сумішей знижує ступінь їхньої

кристалічності і зменшує розмір їхніх частинок, про що свідчать розрахунки розміру кристалів L (табл. 1).

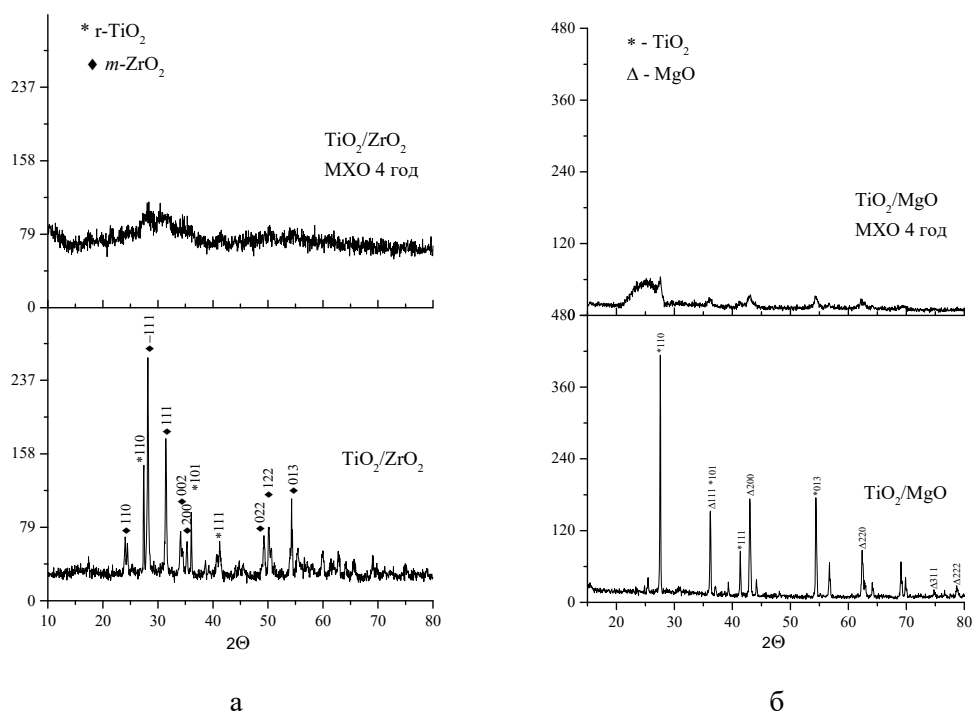


Рис. 1. Рентгенограми вихідних та після 4 год МХО оксидних сумішей: а - $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ система; б - TiO_2/MgO система

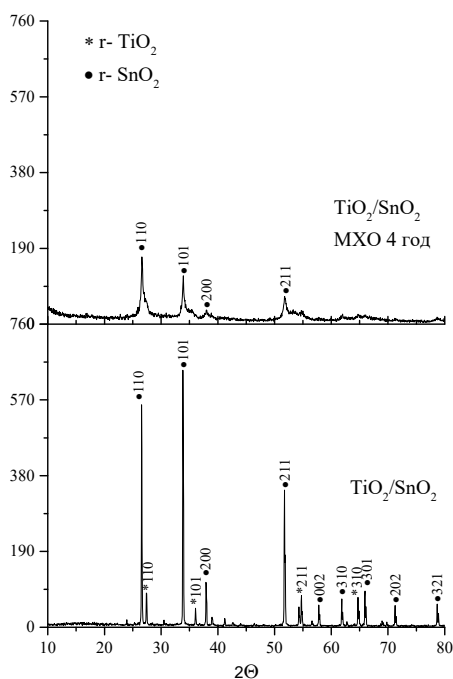


Рис. 2. Рентгенограми вихідних та після 4 год МХО оксидних сумішей: $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ система

Результати дослідження текстурних параметрів оксидних композитів представлені в табл. 2. Відомо, що МХО сприяє підвищенню значення питомої поверхні зразків [1-4] та веде до утворення поруватих композитів з непористих вихідних оксидів [22-24]. Одержані нами дані (табл. 2) показують, що в результаті МХО питома поверхня композитів збільшується незначно, за виключенням $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$, а у випадку композиції $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ вона навіть зменшується. Аналогічні

зміни спостерігаються для величини загального об'єму пор (табл. 2) при порівнянні зразків до та після МХО. За виключенням даних для зразку $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$, для інших зразків об'єм пор збільшується в результаті обробки.

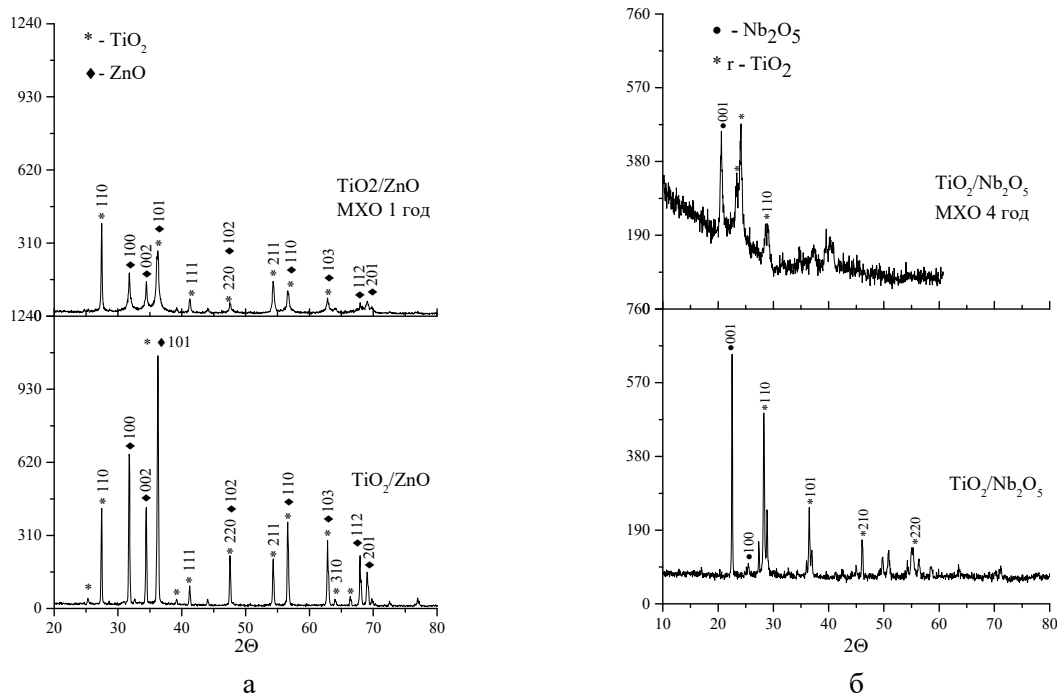


Рис. 3. Рентгенограми вихідних та після МХО оксидних сумішей: а - TiO_2/ZnO система; б - $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ система

Зміни морфології зразків після їх МХО демонструють дані СЕМ, представлені на рис. 4-6. Як можна побачити з рис. 4, для зразка $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ спостерігається значне подрібнення присутніх у вихідному зразку значних за розмірами частинок та рівномірне розподілення дрібних частинок з аморфізацією оксиду титану (рис. 2, табл. 1). Результатом цього є значене збільшення питомої поверхні зразка (табл. 2). Для зразка $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$, який у вихідному стані містить більш дрібні частинки (рис. 5), в результаті МХО спостерігається незначне подрібнення та зміна їх габітусу, від кристалічної до розмитої форми, що в свою чергу узгоджується з даними РФА (рис. 1 та табл. 1). Результатом є незначне підвищення питомої поверхні зразка (табл. 2). Слід також відмітити, що в результаті МХО відбувається перерозподіл елементів у приповерхневому шарі зразка. Якщо у вихідного зразка, згідно даним рентгенівського енергодисперсійного аналізу в ньому вміст титану переважає кількість цирконію, то після обробки приповерхневий шар збагачений цирконієм (рис. 5). У випадку $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ суміші в результаті МХО відбувається досить значне подрібнення частинок оксидів (табл. 1) при одночасній їх агломерації (рис. 6). Результатом агломерації може бути зменшення питомої поверхні зразка, яке відмічено в табл. 2. При цьому в результаті МХО обробки в приповерхневому шарі змінюється співвідношення Ti/Nb за рахунок збільшення кількості титану (рис. 6).

Встановлені зміни в структурі зразків, їх дисперсності, розмірах частинок в результаті МХО мали би супроводжуватися утворенням структурних дефектів [25, 26] та впливати на значення ширини забороненої зони E_g , яка є важливим параметром для фотокаталітичних властивостей оксидів. Як можна побачити з наведених в табл. 2 значень ширини забороненої зони, її зменшення відбувається не в усіх випадках. Так, для зразків $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ та TiO_2/MgO , навпаки, після МХО відбувається збільшення значення E_g . Даний факт може бути пов'язаний зі збільшенням

вмісту широкозонного оксиду (ZrO_2 , MgO) в приповерхневому шарі композиту в результаті обробки, що наведено для TiO_2/ZrO_2 зразка на рис. 5. У випадку інших зразків МХО обробка дійсно веде до зменшення ширини забороненої зони (табл. 2). Значне подрібнення оксиду титану (його аморфізація) до нанорозмірних частинок та збільшення його відносного вмісту в приповерхневому шарі (рис. 6) веде до зменшення значення E_g (табл. 2). Взагалі, показники параметру E_g для всіх зразків мають значення більше 3.0 еВ. Даний факт говорить про те, що максимальна фотоактивність оксидних систем буде спостерігатися виключно при УФ-оприміненні.

Таблиця 1. Результати дослідження оксидних композитів методом рентгенофазового аналізу

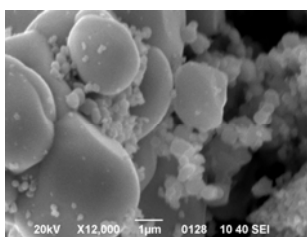
№	Зразок TiO_2/MeO	Метод обробки	Час обробки, год.	*L, нм (hkl)		*d, нм	
				TiO_2	MeO	TiO_2	MeO
1	TiO_2/ZrO_2	-	-	52 (110)	33 (-111)	0.32	0.32
2	TiO_2/ZrO_2	МХО	4	-	-	-	-
3	TiO_2/MgO	-	-	63(110)	39 (200)	0.33	0.21
4	TiO_2/MgO	МХО	4	-	-	-	-
5	TiO_2/SnO_2	-	-	58 (110)	55 (101)	0.33	0.26
6	TiO_2/SnO_2	МХО	4	-	22 (101)	-	0.32
7	TiO_2/ZnO	-	-	12 (110)	10 (101)	0.33	0.25
8	TiO_2/ZnO	МХО	1	11 (110)	1 (101)	0.32	0.25
9	TiO_2/Nb_2O_5	-	-	34 (110)	50 (001)	0.32	0.40
10	TiO_2/Nb_2O_5	МХО	4	6 (110)	10 (001)	0.31	0.40

* L - середній розмір кристалітів, розрахований за рівнянням Шеррера, d - міжплощинна відстань для найбільш інтенсивних рефлексів розрахована за рівнянням Вульфа-Брега

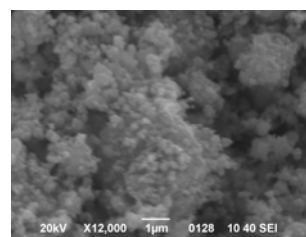
Таблиця 2. Дані дослідження оксидних композитів методами порометрії та спектрофотометрії

№	Зразок	Метод обробки	Час обробки, год	* $S_{\text{БЕТ}}$, m^2/g	* V_{\square} , cm^3/g	* E_g , еВ
1	TiO_2/ZrO_2	-	-	7.2	0.05	3.18
2	TiO_2/ZrO_2	МХО	4	8.6	0.11	3.36
3	TiO_2/MgO	-	-	4.2	0.06	3.04
4	TiO_2/MgO	МХО	4	4.9	0.18	3.14
5	TiO_2/SnO_2	-	-	2.0	0.02	3.70
6	TiO_2/SnO_2	МХО	4	29.0	0.11	3.40
7	TiO_2/ZnO	-	-	8.0	0.03	3.30
8	TiO_2/ZnO	МХО	1	9.0	0.04	3.29
9	TiO_2/Nb_2O_5	-	-	10.5	0.06	3.32
10	TiO_2/Nb_2O_5	МХО	4	8.8	0.03	3.11

* $S_{\text{БЕТ}}$ - питома площа поверхні (БЕТ), V_{\square} - загальний об'єм пор, E_g - ширина забороненої зони



а



б

Рис. 4. Мікрофотографії СЕМ $TiO_2/SnO_2 = 1 : 1$ зразків: вихідний - а, після 4 год МХО - б

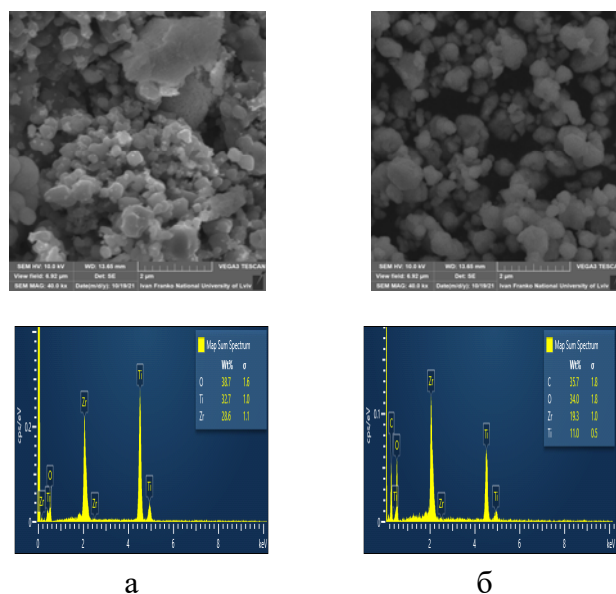


Рис. 5. Мікрофотографії SEM та елементний розподіл $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 1 : 1$ зразків: вихідний - а, після 4 год МХО - б

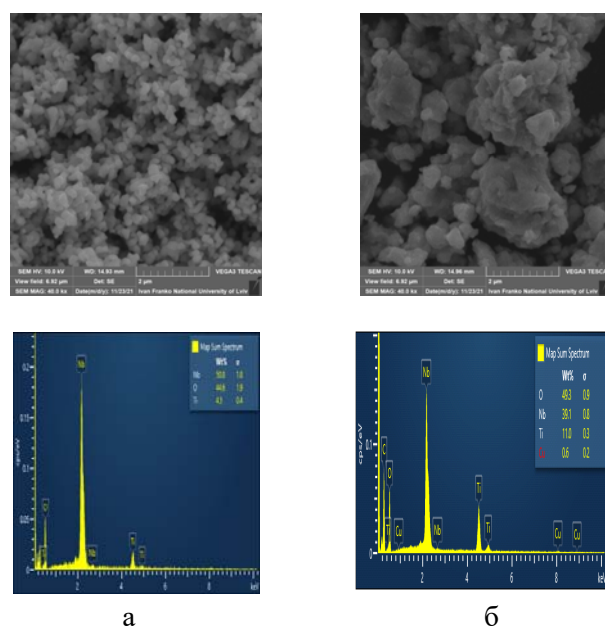


Рис. 6. Мікрофотографії SEM та елементний розподіл $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5 = 1 : 1$ зразків: вихідний - а, після 4 год МХО - б

Фотокаталітичні властивості оксидних композитів у процесі деградації метронідазолу

Результати дослідження фотокаталітичної активності зразків представлені в табл. 3, де наведені значення константи швидкості фотокаталітичної реакції та зміна ступеня деградації метронідазолу з часом проведення реакції. З літератури [14, 27] відомо, що фотокаталітична деградація метронідазолу в присутності каталізаторів на базі TiO_2 на 80-90 % веде до його демінералізації. Таким чином відбувається процес окиснення вихідної речовини.

Співставлення даних по значенню ширини забороненої зони (табл. 2) та константи швидкості деструкції метронідазолу (табл. 3) показує відсутність закономірного зв'язку між

ними. Так, при збільшенні значення E_g в результаті МХО спостерігається як збільшення константи швидкості ($\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$), так і зменшення (TiO_2/MgO), при тому що для цих систем раніше визначені паралельні зміни фізико-хімічних властивостей (табл. 1 та 2). Аналогічне явище спостерігається і для іншої групи змін властивостей (табл. 1 та табл. 2 та опис наведений вище) системи при механохімічній обробці, наприклад, TiO_2/ZnO та $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$, хоча для обох в результаті МХО значення E_g зменшується (табл. 2), однак константа швидкості фотодеградації МН змінюється в протилежних напрямках (табл. 3). Фактично, відсутність зв'язку між цими характеристиками демонструють дані наведені на рис. 9. Слід відмітити, що в літературі [14], також було показано, що константа швидкості деградації метронідазолу може або зменшуватися, або збільшуватися для сумішей TiO_2 з іншим оксидом у порівнянні з її значенням для TiO_2 . Високе значення константи швидкості для вихідного TiO_2 [14] (табл. 3) пояснюється використанням лампи з потужністю 500 Вт, а авторами [14] було показано, що її зменшення до 250 Вт практично в два рази знижує ефективність фото процесу.

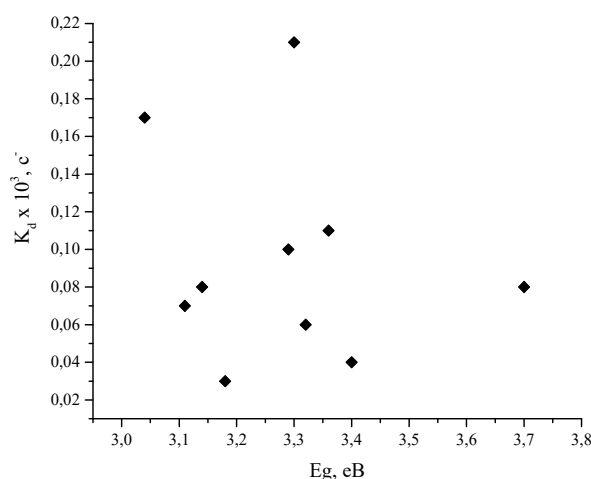


Рис. 7. Взаємозв'язок між шириною забороненої зони (E_g) та константи швидкості (K_d) фотодеструкції метронідазолу

Для значення ступеню фотодеградації (G) антибіотику також не існує залежності від значення ширини забороненої зони (табл. 3). При цьому можна відмітити, що максимальні значення ступеню деградації після 2 та 5 годин фотореакції демонструють вихідні TiO_2/ZnO та TiO_2/MgO суміші (95-98 %), МХО цих композицій погіршує їхні параметри. В той же час, для композицій складу $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ та $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ спостерігається збільшення ступеню деградації метронідазолу після їх МХО. Слід додати, що навіть механічні суміші оксиду титану з іншим оксидом (TiO_2/ZnO та TiO_2/MgO) виявляють більшу фотокаталітичну активність в деградації МН, ніж вихідний оксид титану (91 %) (табл. 3).

Таким чином, на сьогодні, на основі одержаних даних про зміни фізико-хімічних властивостей різних за складом композицій на основі TiO_2 фактично неможливо пояснити зміни їх фотокаталітичних властивостей в реакції деградації метронідазолу. З іншого боку, відмічений факт формування нанорозмірних частинок не завжди веде до підвищення фотокаталітичної активності, як це було показано, наприклад в роботі [28-30]. Можливою причиною цього є той факт, що всі визначені фізико-хімічні параметри є характеристикою колективних властивостей твердого тіла (вихідних та одержаних композитів), а каталітичну активність виявляють власне локальні центри, які формуються також при наявності міжфазної взаємодії компонентів складної

оксидної системи, при цьому комбінація з двох оксидів у вихідній суміші при їх дисперсності може спричиняти розподіл зарядів при фотокаталітичній активації. В цілому, для групи систем необхідно проведення досліджень на локальному рівні, які б дозволили зрозуміти зміни фотовластивостей складних композитів.

Таблиця 3. Результати дослідження оксидних композитів у фотодеградації метронідазолу при ультрафіолетовому опроміненні

№	Зразок	Метод обробки	Час обробки, год	$*K_d \cdot 10^3, c^{-1}$	*G, % після часу реакції	
					2 год	5 год
1	фотоліз	-	-	0.06	-	68.2
2	TiO ₂	-	-	0.13	-	90.8
3	TiO ₂	МХО	4	0.07	-	78.2
4	TiO ₂ [13]	-	-	0.12	-	-
4a	TiO ₂ [14]**	-	-	0.26	-	-
5	TiO ₂ /ZrO ₂	-	-	0.03	17.9	35.2
6	TiO ₂ /ZrO ₂	МХО	4	0.11	42.3	86.2
7	TiO ₂ /MgO	-	-	0.17	66.2	95.0
8	TiO ₂ /MgO	МХО	4	0.08	28.6	75.9
9	TiO ₂ /SnO ₂	-	-	0.08	40,8	77.1
10	TiO ₂ /SnO ₂	МХО	4	0.04	15.3	49.8
11	TiO ₂ /ZnO	-	-	0.21	56.0	98.0
12	TiO ₂ /ZnO	МХО	1	0.10	41.3	80.8
13	TiO ₂ /Nb ₂ O ₅	-	-	0.06	34.1	65.0
14	TiO ₂ /Nb ₂ O ₅	МХО	4	0.07	32.2	73.9

* K_d - константа швидкості фотодеструкції, G - ступінь фотодеструкції;

** при освітленні лампою 500 Вт

Висновки

Результати дослідження оксидних двокомпонентних систем на основі TiO₂ показали, що МХО впливає на їхні фізико-хімічні властивості, а саме:

i) відбувається зміна кристалічної структури, досить часто з аморфізацією одного або обох оксидних компонентів суміші;

ii) в результаті обробки розмір частинок вихідних оксидів може суттєво зменшуватися, навіть в 4-10 разів;

iii) в більшості випадків МХО веде до збільшення значення питомої поверхні зразків, однак бувають випадки, коли в результаті зменшення розміру частинок відбувається їх наступна агрегація, що веде до деякого зменшення питомої поверхні;

iv) показано, що МХО веде до зміни морфології поверхні композитів, що пояснюється як утворенням нанорозмірних частинок оксидів, так і можливістю їх подальшої агломерації та утворенням щільного контакту між наночастинками різних оксидів;

v) показано, що зміни, в результаті МХО суміші оксидів, в значенні ширини забороненої зони не грають вирішального значення у фотокаталітичній активності зразків в процесі деградації метронідазолу. В даному випадку колективні властивості суміші оксидів не визначають їхніх каталітичних параметрів, а визначальну роль можуть відігравати локальні взаємодії між оксидами, які здатні зменшити імовірність анігіляції зарядів, які утворюються в результаті УФ-опромінення;

ві) показано, що створення сумішей оксидів на базі оксиду титану дозволяє на 4-7 % підвищити ступінь деградації метронідазолу у порівнянні з індивідуальним TiO_2 .

Література

1. Avvakumov E., Senna M., Kosova N. Soft mechanochemical synthesis: a basis for new chemical technologies. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001. 216.
2. Baláz P. Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering. Springer, Berlin, 2008. 413.
3. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. Marcel Dekker, New York, 2004. 482.
4. Poluboyarov V.A., Korotaeva Z.A., Andryushkova O.A. Preparation of ultrafine particles by mechanical processing. *Inorg. Mater.*, 2001, **37**, 496–499.
5. Sachuk O., Zazhigalov V., Kuznetsova L., Shcherbakov C. The influence of mechanochemical activation on the Zn–Ce–O composition properties. *Ads. Sci. and Techn.*, 2017, **35**(9–10), 845–852.
6. Szczeńniak B., Borysiuk S., Choma J., Jaroniec M. Mechanochemical synthesis of highly porous materials. *Mater. Horiz.*, 2020, **7**, 1457–1473.
7. Sachuk O.V., Zazhigalov V.O., Kiziun O.V., Hes N.L., Mylin A.M., Kotynska L.Yo., Kuznetsova L.S., Shcherbakov S.M., Kordan V.M. Influence of mechanochemical and sonochemical methods of preparation of $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ composites on photocatalytic performance in prometryne decomposition. *Theor. Exp. Chem.*, 2022, **58**(3), 190–197.
8. Bellis J., Felderhoff M., Schüth F. Mechanochemical Synthesis of Supported Bimetallic Catalysts. *Chem. Mater.*, 2021, **33**, 2037–2045.
9. Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Envir. Intern.*, 2009, **35**(2), 402–417.
10. Mounir B., Pons M.N., Zahraa O., Yaacoubi A., Benhammou A. Discoloration of a red cationic dye by supported TiO_2 photocatalysis. *J. Hazard. Mater.*, 2007, **148**(3), 513–520.
11. Derikvandi H., Nezamzadeh-Ejhieh A. Increased photocatalytic activity of NiO and ZnO in photodegradation of a model drug aqueous solution: Effect of coupling, supporting, particles size and calcination temperature. *J. Hazard. Mater.*, 2017, **321**, 629–638.
12. Kaneko M., Okura I. Photocatalysis: science and technology. Springer, Heidelberg, 2002, 356.
13. Farzadkia M., Bazrafshan E., Estrafil A., Yang J.K., Shirzad-Siboni M. Photocatalytic degradation of methronidazole with illuminated TiO_2 nanoparticles. *J. Environ. Health. Sci. Eng.*, 2015, **12**(35), 1–8.
14. Stando K., Kasprzyk P., Felis E., Bajkacz S. Heterogeneous photocatalysis of metronidazole in aquatic samples. *Molecules.*, 2021, **26**, 1–16.
15. Shokri M., Jodat A., Modirshahla N., Behnajady M.A. Photocatalytic degradation of chloramphenicol in an aqueous suspension of silver-doped TiO_2 nanoparticles. *Environ. Technol.*, 2012, **34**(9), 1161–1166.
16. Рябов С.В., Сінельников С.І., Опанасенко О.А. Фотокаталітична фотодеградація органічних сполук з використанням діоксиду титану та циклодекстринів. *Полімерний журнал.*, 2013, **35**(2), 126–133.
17. Palma T.L., Vieira B., Nunes J., Lourenço J.P., Monteiro O.C., Costa M.C. Photodegradation of chloramphenicol and paracetamol using PbS/TiO_2 nanocomposites produced by green synthesis. *J. Iranian Chem. Soc.*, 2020, **17**, 2013–2031.
18. Kumar A., Khan M., He J., Lo I. M. C. Recent developments and challenges in practical application of visible light et driven TiO_2 -based heterojunctions for PPCP degradation: A critical review. *Water Research.*, 2020, **170**, 115356–115374.
19. Khalyavka T.A., Kapinus E.I., Viktorova T.I., Tsyba N.N. Adsorption and photocatalytic properties of nanodimensional titanium–zinc oxide composites. *Theor. Exp. Chem.*, 2009, **45**, 234–238.
20. Shawky M.H., Awad I.A., Mohammed A.M. Preparation and characterization of SnO_2 doped TiO_2 nanoparticles: Effect of phase changes on the photocatalytic and catalytic activity. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices.*, 2019, **4**, 400–412.

21. Silva A.L., Muche D.N.F., Dey S., Hotza D., Castro R.H.R. Photocatalytic Nb₂O₅-doped TiO₂ nanoparticles for glazed ceramic tiles. *Ceram. Intern.*, 2016, **42**, 5113–5122.
22. Sydorhuk V., Khalameida S., Zazhigalov V., Skubiszewska-Zięba J., Lebeda R., Wieczorek-Ciurowa K. Influence of mechanochemical activation in various media on structure of porous and non-porous silicas. *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **257**, 446–450.
23. Khalameida S., Sydorhuk V., Zazhigalov V., Wieczorek-Ciurowa K., Skubiszewska-Zięba J., Charmas B. The Interaction Between Barium and Titanium Oxides Under Mechanochemical, Hydrothermal and Microwave Treatments and Properties of Prepared Products. *Adv. Sci. Engin. Med.*, 2017, **9**(3), 235–246.
24. Zazhigalov V.A., Sachuk E.V., Kopachevskaya N.S., Bacherikova I.V., Wieczorek-Ciurowa K., Shcherbakov S.N. Mechanochemical synthesis of nanodispersed compounds in the ZnO-MoO₃ system. *Theor. Exp. Chem.*, 2016, **52**(2), 97–103.
25. Buyanov R.A., Molchanov V.V., Boldyrev V.V. Mechanochemical activation as a tool of increasing catalytic activity. *Catal. Tod.*, 2009, **144** (3–4), 212–218.
26. Šepelák V., Bégin-Colin S., Caër G.L. Transformations in oxides induced by high-energy ball-milling. *Dalt. Trans.*, 2012, **41**, 11927–11948.
27. Asgharzadeh F., Gholami M., Jafari A.J., Kermani M., Asgharnia H., Kalantary R.R. Heterogeneous photocatalytic degradation of methronidazole from aqueous solutions using Fe₂O₃/TiO₂ supported on biochar. *Desal. Water Treatm.*, 2020, **175**, 304–315.
28. Zazhigalov V.O., Brazhnyk D.V., Sachuk O.V., Kiziun O.V., Bacherikova I.V., Alessandri I., Depero L.E. Photocatalytic properties of zinc oxide prepared by combustion of jellied precursor. *Theor. Exp. Chem.*, 2023, **59**(1), 25–31.
29. Yoo H.I., Song C.R., Lee D.K. Electronic carrier mobilities of BaTiO₃. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2004, **24**, 1259–1263.
30. Giocondi J.L., Rohrer G.S. The influence of the dipolar field effect on the photochemical reactivity of Sr₂Nb₂O₇ and BaTiO₃ microcrystals. *Top. Catal.*, 2008, **49**(1), 18–23.

References

1. Avvakumov E., Senna M., Kosova N. Soft mechanochemical synthesis: a basis for new chemical technologies. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001, 216.
2. Baláz P. Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering. Springer, Berlin, 2008, 413.
3. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. Marcel Dekker, New York, 2004, 482.
4. Poluboyarov V.A., Korotaeva Z.A., Andryushkova O.A. Preparation of ultrafine particles by mechanical processing. *Inorg. Mater.*, 2001, **37**, 496–499.
5. Sachuk O., Zazhigalov V., Kuznetsova L., Shcherbakov C. The influence of mechanochemical activation on the Zn–Ce–O composition properties. *Ads. Sci. Techn.*, 2017, **35**(9–10), 845–852.
6. Szczeńniak B., Borysiuk S., Choma J., Jaroniec M. Mechanochemical synthesis of highly porous materials. *Mater. Horiz.*, 2020, **7**, 1457–1473.
7. Sachuk O.V., Zazhigalov V.O., Kiziun O.V., Hes N.L., Mylin A.M., Kotynska L.Yo., Kuznetsova L.S., Shcherbakov S.M., Kordan V.M. Influence of mechanochemical and sonochemical methods of preparation of TiO₂/ZrO₂ composites on photocatalytic performance in prometryne decomposition. *Theor. Exp. Chem.*, 2022, **58**(3), 190–197.
8. Bellis J., Felderhoff M., Schüth F. Mechanochemical Synthesis of Supported Bimetallic Catalysts. *Chem. Mater.*, 2021, **33**, 2037–2045.
9. Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Envir. Intern.*, 2009, **35**(2), 402–417.
10. Mounir B., Pons M.N., Zahraa O., Yaacoubi A., Benhammou A. Discoloration of a red cationic dye by supported TiO₂ photocatalysis. *J. Hazard. Mater.*, 2007, **148**(3), 513–520.

11. Derikvandi H., Nezamzadeh-Ejhi A. Increased photocatalytic activity of NiO and ZnO in photodegradation of a model drug aqueous solution: Effect of coupling, supporting, particles size and calcination temperature. *J. Hazard. Mater.*, 2017, **321**, 629–638.
12. Kaneko M., Okura I. Photocatalysis: science and technology. Springer, Heidelberg, 2002, 356.
13. Farzadkia M., Bazrafshan E., Estrafili A., Yang J.K., Shirzad-Siboni M. Photocatalytic degradation of methronidazole with illuminated TiO₂ nanoparticles. *J. Environ. Health. Sci. Eng.*, 2015, **12**(35), 1–8.
14. Stando K., Kasprzyk P., Felis E., Bajkacz S. Heterogeneous photocatalysis of metronidazole in aquatic samples. *Molecules.*, 2021, **26**, 1–16.
15. Shokri M., Jodat A., Modirshahla N., Behnajady M.A. Photocatalytic degradation of chloramphenicol in an aqueous suspension of silver-doped TiO₂ nanoparticles. *Environ. Technol.*, 2012, **34**(9), 1161–1166.
16. Riabov S.V., Sinelnikov S.I., Opanasenko O.A. Fotokatalitychna fotodehradatsiia orhanichnykh spoluk z vykorystanniam dioksydu tytanu ta tsyklodekstryniv. *Polimernyi zhurnal*, 2013, **35**(2), 126–133.
17. Palma T.L., Vieira B., Nunes J., Lourenço J.P., Monteiro O.C., Costa M.C. Photodegradation of chloramphenicol and paracetamol using PbS/TiO₂ nanocomposites produced by green synthesis. *J. Iranian Chem. Soc.*, 2020, **17**, 2013–2031.
18. Kumar A., Khan M., He J., Lo I.M.C. Recent developments and challenges in practical application of visible light et driven TiO₂-based heterojunctions for PPCP degradation: A critical review. *Water Research.*, 2020, **170**, 115356–115374.
19. Khalyavka T.A., Kapinus E.I., Viktorova T.I., Tsyba N.N. Adsorption and photocatalytic properties of nanodimensional titanium–zinc oxide composites. *Theor. Exp. Chem.*, 2009, **45**, 234–238.
20. Shawky M.H., Awad I.A., Mohammed A.M. Preparation and characterization of SnO₂ doped TiO₂ nanoparticles: Effect of phase changes on the photocatalytic and catalytic activity. *J. Sci. Adv. Mater. Devices.*, 2019, **4**, 400–412.
21. Silva A.L., Muche D.N.F., Dey S., Hotza D., Castro R.H.R. Photocatalytic Nb₂O₅-doped TiO₂ nanoparticles for glazed ceramic tiles. *Ceram. Intern.*, 2016, **42**, 5113–5122.
22. Sydorhuk V., Khalameida S., Zazhigalov V., Skubiszewska-Zięba J., Leboda R., Wieczorek-Ciurowa K. Influence of mechanochemical activation in various media on structure of porous and non-porous silicas. *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **257**, 446–450.
23. Khalameida S., Sydorhuk V., Zazhigalov V., Wieczorek-Ciurowa K., Skubiszewska-Zięba J., Charnas B. The Interaction Between Barium and Titanium Oxides Under Mechanochemical, Hydrothermal and Microwave Treatments and Properties of Prepared Products. *Adv. Sci. Engin. Med.*, 2017, **9**(3), 235–246.
24. Zazhigalov V.A., Sachuk E.V., Kopachevskaya N.S., Bacherikova I.V., Wieczorek-Ciurowa K., Shcherbakov S.N. Mechanochemical synthesis of nanodispersed compounds in the ZnO-MoO₃ system. *Theor. Exp. Chem.*, 2016, **52**(2), 97–103.
25. Buyanov R.A., Molchanov V.V., Boldyrev V.V. Mechanochemical activation as a tool of increasing catalytic activity. *Catal. Tod.*, 2009, **144** (3–4), 212–218.
26. Šepelák V., Bégin-Colin S., Caër G.L. Transformations in oxides induced by high-energy ball-milling. *Dalt. Trans.*, 2012, **41**, 11927–11948.
27. Asgharzadeh F., Gholami M., Jafari A.J., Kermani M., Asgharnia H., Kalantary R.R. Heterogeneous photocatalytic degradation of methronidazole from aqueous solutions using Fe₂O₃/TiO₂ supported on biochar. *Desal. Water Treatm.*, 2020, **175**, 304–315.
28. Zazhigalov V.O., Brazhnyk D.V., Sachuk O.V., Kiziun O.V., Bacherikova I.V., Alessandri I., Depero L.E. Photocatalytic properties of zinc oxide prepared by combustion of jellied precursor. *Theor. Exp. Chem.*, 2023, **59**(1), 25–31.
29. Yoo H.I., Song C.R., Lee D.K. Electronic carrier mobilities of BaTiO₃. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2004, **24**, 1259–1263.
30. Giocondi J.L., Rohrer G.S. The influence of the dipolar field effect on the photochemical reactivity of Sr₂Nb₂O₇ and BaTiO₃ microcrystals. *Top. Catal.*, 2008, **49**(1), 18–23.

Надійшла до редакції 23.06.2023

Influence of mechanochemical treatment of a mixture of two oxides based on TiO₂ on the physico-chemical and photocatalytic properties of the obtained composites in the degradation of metronidazole

Olena V. Kiziun¹, Olena V. Sachuk², Valery O. Zazhigalov¹, Liudmyla Yo. Kotynska¹

¹ *Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, kiz68@i.ua*

² *State Research Expert Forensic Center of the Ministry of Internal Affairs of Ukraine
10 Bogomolets Str., Kyiv, 01601, Ukraine*

The effect of mechanochemical treatment of oxide composites based on TiO₂ (TiO₂/ZnO, TiO₂/ZrO₂, TiO₂/MgO, TiO₂/SnO₂, TiO₂/Nb₂O₅ with a molar ratio of 1:1) on their physical and chemical properties was investigated. It is shown that this treatment leads to a change in the crystal structure of the initial oxides without the formation of new phases, a significant grinding of particles, which is sometimes accompanied by amorphization of both or one of the oxides. As a result of mechanochemical treatment, the specific surface of the composites increases, except for the TiO₂/Nb₂O₅ sample for which grinding is accompanied by agglomeration, which leads to a some decrease in the specific surface. It was established that as a result of the treatment, the morphology of the surface of the compositions changes, and in some cases the elements are redistributed in the near-surface layer. A significant decrease in the size of oxide particles leads to the formation of zones of dense contact between oxides in the composite. The photocatalytic properties of the original compositions and samples after their mechanochemical treatment in the reaction of degradation of metronidazole under ultraviolet radiation were established. It is shown that the photoreaction rate constant and the degree of metronidazole degradation do not depend on the band gap width, which is explained by the greater influence of local activation on the photoprocess than the collective properties of the solid body. It was established that a mixture of titania with another oxide leads to the formation of an effective catalyst for the photodegradation of metronidazole with a transformation degree of 95-98% (after 5 hours of reaction), which is 4-7% higher than that of the original titanium oxide.

Keywords: mechanochemical treatment, titania-metal oxide compositions, photocatalysis, metronidazole