

ПОЛУЧЕНИЕ ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ФОТОКАТАЛИЗА

Ольга КОВАЛЕВА

Научный центр прикладной и экологической химии

Este prezentat un review analitic și sunt descrise metode noi de obținere a dioxidului de titan (TiO_2) în formă nanodispersă, precum și particularitățile activității lui fotocatalitice în procese de tratare a apelor uzate cu conținut de substanțe organice greu degradabile. Prima metodă este bazată pe tehnologie criochemică; cea de-a doua include dizolvarea anodică a titanului metalic sub aplicarea curentului periodic cu impuls invers; a treia metodă prevede sinteza electrochimică a particulelor disperse TiO_2 cu structura nanotubulară.

The analytical review and the new methods of nano-fine titanium dioxide (TiO_2) preparation are described. The specifics of its photocatalytic activity in the water systems treatment with the removal/decomposition of persistent organic pollutants is discussed. The first of the methods involved is based on the criochemical technology, the second one includes the dissolving of metallic titanium in the alkaline solution under the application of periodic current with the reverse impulse, and the third method is the electrochemical synthesis of TiO_2 having the nano-tubular structure.

В последние годы получили активное развитие методы гетерогенного фотокатализа для очистки воды от органических загрязнителей с использованием диспергированных частиц некоторых других окислов металлов, таких как ZnO , RuO_2 . Однако наибольший интерес вызывает диоксид титана как наиболее активный из них [1-3]. Диоксид титана широко используется в промышленности в качестве пигмента [4], при производстве лакокрасочных материалов, пластмасс, косметики, при выпуске бумаги, резины и мыла, катализаторов, в том числе в процессах электрокатализа [5,6] и в других областях техники. Масштабы его производства в мире достигли многих миллионов тонн.

Следует отметить, что в зависимости от валентности титана, которая изменяется от 2-х до 4-х, соответственно может образовываться множество его окислов основного и промежуточного состава (TiO , Ti_2O_3 , TiO_2 и ряд других). Низшие окислы малоустойчивы и легко окисляются, переходя в аморфный TiO_2 в виде белого порошка. При нагревании он кристаллизуется, образуя кристаллические формы с тетрагональной решеткой: анатаз ($a = 3,78 \text{ \AA}$, $c = 9,49 \text{ \AA}$) и рутил ($a = 4,58 \text{ \AA}$, $c = 2,95 \text{ \AA}$), а также брукит с орторомбической кристаллической решеткой ($a = 9,16 \text{ \AA}$, $b = 5,43 \text{ \AA}$, $c = 5,13 \text{ \AA}$). Брукит неустойчив и практического значения не имеет, а наиболее устойчивая рутильная структура имеет интервал перехода анатазной модификации при нагревании в рутильную при 400- 600 °С.

В зависимости от способа получения промышленно выпускаемый TiO_2 обладает различными фотокаталитическими свойствами. Исследования [7] показали существенную разницу в использовании диоксида титана марок ОСЧ 7-3 («Красный химик», СПб, Россия), Р-03 (ДАК «Титан», Армянск, Украина), Р-25 («Degusa», Германия) в процессах фотокатализа. Установлено, что на эффективность процесса и степень фотокаталитической очистки сточных вод от гуминовых кислот влияют как концентрация и удельная поверхность катализатора, соотношение в нем рутильной и анатазной фракций, так и время облучения и возможность использования солнечного света в качестве источника УФ-излучения.

В промышленности TiO_2 получают преимущественно двумя способами – сульфатным и хлоридным. Первый из них состоит в разложении серной кислотой титаносодержащего концентрата или титановых шлаков. Второй способ – это хлорирование природного либо синтетического рутила титановых шлаков, а также прямое хлорирование титановых концентратов с последующим сжиганием тетрахлорида титана. Из полученных солей приготавливают гидролизат оксидов титана в виде соединений гидроксида титана ($\text{Ti}(\text{OH})_4$) или гидрата оксида титана ($\text{TiO}(\text{OH})_2$) в растворе едкого натра, промывают его и подвергают термообработке. В результате эти соединения переходят в форму диоксида титана, который является смесью различных сочетаний кристаллических структур в разных пропорциях с преимущественным содержанием кристаллической модификации рутила.

Лучшими фотокаталитическими свойствами обладает, в основном, анатазная структура, при этом степень ее дисперсности и величина удельной активной поверхности имеют первостепенное значение. Это побудило к необходимости разработки специального синтеза TiO_2 нанодисперсной структуры, для чего были испытаны несколько новых методов.

Криохимический метод включает взаимодействие тетрахлорида титана с газообразным аммиаком для получения аммиачного комплекса $\text{TiCl}_4 \cdot n\text{NH}_3$ и дозирование его раствора через систему микроотверстий с разрывом струи в переохлажденную жидкость (жидкий азот) для образования сферических частиц криогидрата [8].

Система микроотверстий была выполнена из серии сквозных иголок от медицинских шприцов с отверстиями заданного диаметра, закрепленных на поршневом устройстве для продавливания через них

раствора заданной концентрации (рис.1). Затем криогидратированные частицы подвергали сублимации, гидротермическому разложению и окислению в условиях псевдооживления и нагрева до 450-500 °С.

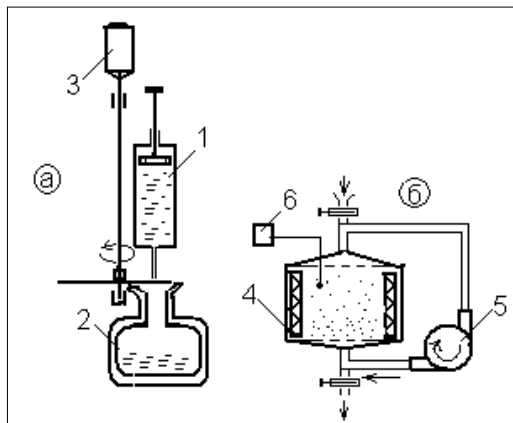


Рис.1. Схема лабораторной установки для криохимического получения нанодисперсного TiO_2 :

а – система переохлаждения сферических частиц криогидрата $TiCl_4 \cdot nNH_3$;

б – система воздушного псевдооживления и термического окисления.

- 1 – поршневой шприц;
- 2 – сосуд Дьюара;
- 3 – устройство для разрыва струи;
- 4 – печь окисления;
- 5 – воздуходувка;
- 6 – термопара.

При этом происходило сублимационное испарение воды, термическое разложение $TiCl_4 \cdot nNH_3$ и низкотемпературное окисление, результатом чего являлось формирование частиц диоксида титана TiO_2 , величина которого зависела от исходной концентрации раствора, обеспечивающего формирование частиц в пределах от 5 до 20-25 нм, кристаллизующихся, в основном, в виде анатазной структуры.

Средний размер частиц, оцененный по данным их изучения на сканирующем электронном микроскопе, был в пределах 10-25 нм, удельная поверхность, определяемая методом БЭТ, составляла 24,7 м²/г. Однако производительность процесса была низкой.

Электрохимический метод получения TiO_2 основан на растворении металлического титана в щелочном растворе едкого натра (80-100 г/л) и хлорида натрия (30-40 г/л) [9], обеспечивавшем активацию электродной поверхности. В отличие от [10], нами была испытана возможность использования периодического тока промышленной частоты 50 Гц с обратным регулируемым импульсом, происходящим при плотности анодного импульса тока, равного 1,0-3,0 А/см², и его соотношении к катодному импульсу тока в пределах 1:(0,1-0,5) и напряжению на электродах 100-110 В.

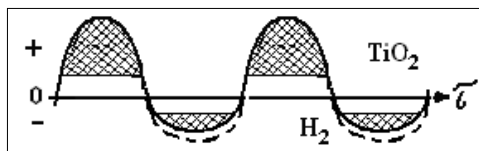


Рис.2. Форма периодического тока с обратным регулируемым импульсом для процесса анодного растворения титана [9].

На рис.2 схематично показана форма кривой используемого синусоидального периодического тока с чередованием анодного и регулируемого катодного импульсов. В анодный полупериод тока происходят процессы формирования гидроксиоксида титана, а в катодный полупериод – образование протонированного водорода, который в дальнейшем молизуется: $H^+ + H \rightarrow H_2$. При таком процессе окислирование титана будет проходить лишь на тех участках синусоиды, которые отвечают достаточно высоким плотностям тока.

Таким образом, в высокощелочном растворе разряд ионов водорода на электроде и его молизация способствуют ослаблению, разрыхлению и отслаиванию шламовой оксидной пленки на нем и активации его поверхности для осуществления последующего электрохимического акта. Процесс, однако, сопровождается постепенным разогревом электролита за счет джоулева тепла, вплоть до кипения, что требует его постоянного охлаждения. По мере роста оксидной пленки происходит ее отслаивание и вывод в объем электролита. При этом образуется гидрогель продуктов гидролиза – гидроксид титана ($Ti(OH)_4$) и его оксигидроксисоединение ($TiO(OH)_2$), которые постепенно выпадают в осадок.

Такой способ создает возможность получения более чистого продукта благодаря его рафинированию от ряда примесей, которые могут содержаться в исходном титановом сплаве. При этом едкий натр формирует щелочную среду, а дополнительное введение хлорида натрия в щелочной раствор способствует активации поверхности титана и улучшению процесса его электрохимического растворения. По мере накопления частиц осадка, его отделяют, промывают и перегружают во вращающуюся наклонную печь, где в изотермических условиях нагрева протекают фазово-дисперсные превращения с образованием кристаллической структуры диоксида титана. Регулированием соотношения анодного и катодного импульсов тока удается регулировать величину частиц гидроксиоксида титана и его гидрата окиси, выпадающих в осадок в виде гидрогеля, а

значит – и величину частиц диоксида титана, образующихся при последующей термообработке осадка. Термообработку проводили при температуре 400-450 °С в течение 1-1,5 часов. В результате этого образующийся TiO_2 является наноструктурированным с величиной частиц в пределах 5-20 нм.

С развитием этого метода появилась возможность **электрохимического получения** диспергированных диоксид-титановых **нанотрубок**. В последнее время разработка и применение наноматериалов стимулируют развитие науки и техники в мире, они находят широкое применение в различных областях техники [11]. С целью повышения фотокаталитически активной поверхности и эффективности использования диоксида титана в процессах очистки сточных вод от труднодеградируемых органических соединений была исследована возможность получения дисперсного нанотрубчатого оксида титана [12]. Для этого анодную обработку металлического титана производили в электролите, содержащем бифторид аммония ($\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$), серную кислоту, калий-титан шавелевокислый и диэтиленгликоль. Процесс анодной обработки по первому варианту проводили при наложении постоянного тока плотностью 1-2,5 A/cm^2 и напряжении на электродах 100-120 В. Как видно из рис.3А, образующаяся структура поверхностного слоя анодирования характеризуется стройной системой плотно прилегающих нанотрубок с внутренним диаметром в пределах 60-80 нм и толщиной стенок 60-65 нм. Высота их определяется временем электролиза и может достигать 200 мкм и более. При этом внутренний диаметр нанотрубок характеризуется слоистой структурой с тонкими игольчатыми выступами, способствующими повышению активной удельной поверхности нанотрубок. Диаметр образующихся нанотрубок немного сужается по их глубине, а толщина их стенок зависит, в основном, от плотности анодного тока и напряжения на электродах [13,14]. Механизм процесса формирования нанотрубчатой структуры диоксида титана находит объяснение с позиций структурно-геометрической теории.

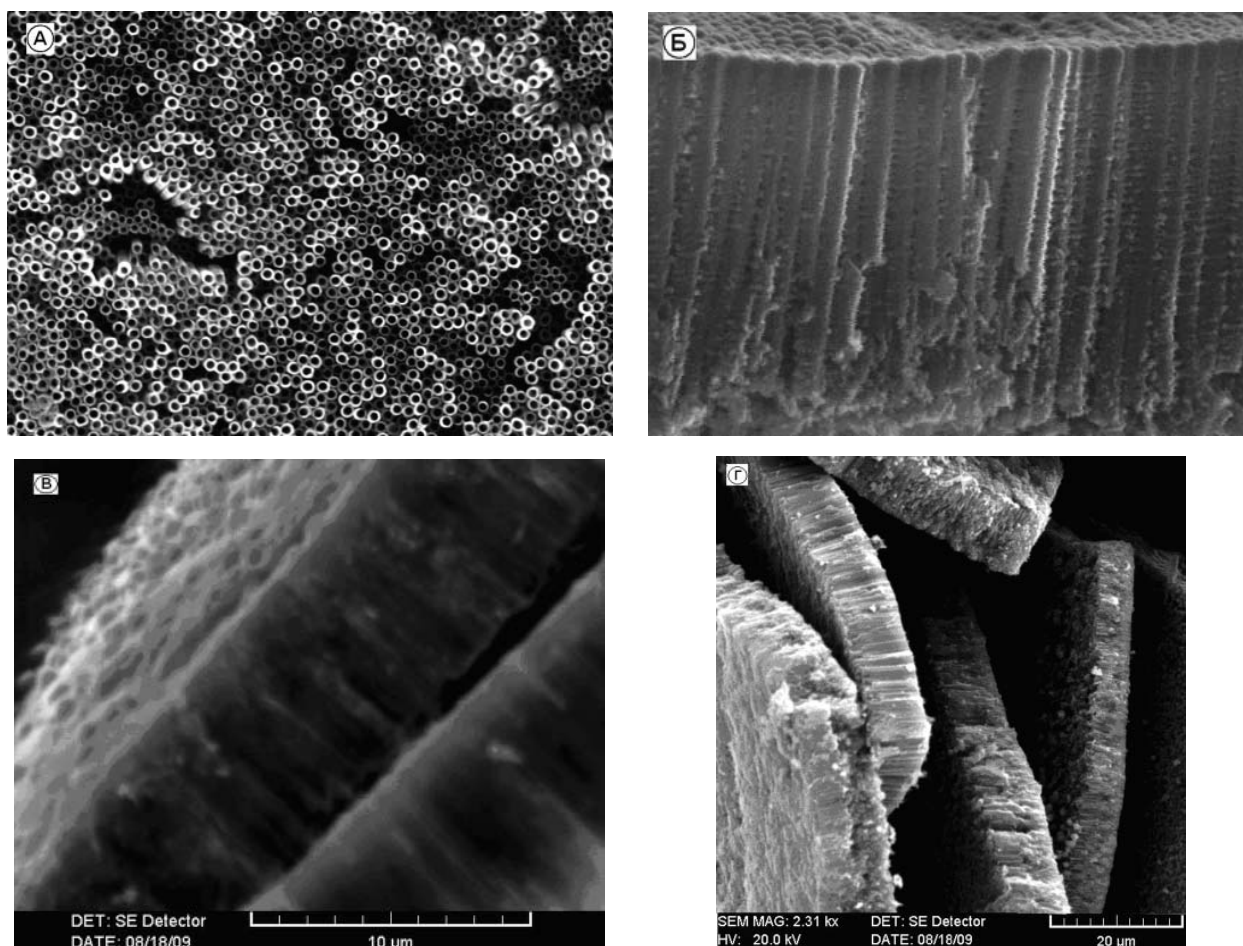


Рис.3. Электронномикроскопические снимки структуры нанотрубок:
А – морфология трубчатой поверхности; Б - поперечный срез анодированного титана;
В и Г – поперечные срезы диспергированных частиц.

Как видно из рис.3Б, анодно-оксидная структура состоит из непосредственно примыкающего к металлу тонкого барьерного слоя и пронизанного порами наружного слоя. Формирование и рост трубчатой структуры начинается в результате частичного растворения барьерного слоя под действием электролита,

обладающего оптимальной агрессивностью по отношению к материалу, образующему барьерный слой. Если эта агрессивность совершенно незначительна, то пористый наружный слой практически не образуется и толщина анодной пленки на титане определяется только толщиной барьерного слоя.

Барьерный слой обладает повышенным электрическим сопротивлением. В связи с этим он создает сильный вентиляльный эффект, аналогичный полупроводниковым материалам: его проводимость существенно выше при прохождении тока от титана к его оксогидроксо соединениям, чем в противоположном направлении. В силу этого практически все падение напряжения при анодной обработке определяется падением напряжения и сопротивлением барьерного слоя.

Таким образом, образование анодно-оксидного слоя TiO_2 связано с растворяющим действием электролита на барьерный слой. Это растворение должно протекать с такой скоростью, чтобы убыль материала оксидного слоя в результате растворения могла компенсироваться возобновлением барьерного слоя. А барьерный слой возобновляется в результате дальнейшего превращения металла в оксид, протекающего так, что толщина его сохраняется неизменной. Чрезмерно быстрое растворение барьерного слоя исключает возможность формирования нанотрубчатой структуры наружного слоя, при этом будет протекать электрополирование металла.

Толщина барьерного слоя зависит, в основном, от величины напряжения. Барьерный слой разрушается избирательно: центральные участки элементарных ячеек, по-видимому, построены из аморфного гидроксиоксидного титана типа $TiO(OH)_2$, а периферийные участки – из химически более стойкого диоксида титана и не разрушаются.

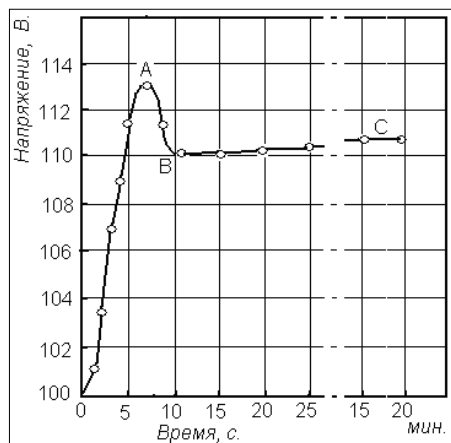
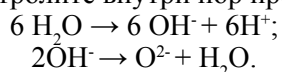


Рис.4. Характер изменения напряжения (по осциллограммам) на электродах во времени в процессе анодирования титана.

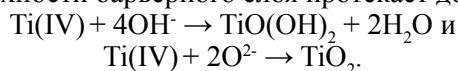
Как следует из рис. 4, напряжение на клеммах ячейки в первоначальный период электролиза резко возрастает до точки «А», соответствующей максимальной толщине образующегося барьерного слоя. В точке «В» наступает равновесие между процессами растворения и возобновления оксидного слоя, затем, спустя 5-10 мин. (участок «А-В»), происходит падение напряжения (участок «В-С»), стабилизирующееся с небольшим уклоном в сторону повышения. На этой стадии начинается подтравливание пленки с незначительным снижением локальной толщины барьерного слоя в центрах наружных торцов элементарных ячеек, одновременно с этим происходит локальный омический нагрев, и в их зоне усиливается его растравливание.

Такие особенности образования, разрушения и возобновления барьерного слоя определяют характер трубчатого строения формирующихся на титане анодных покрытий. Дно пронизывающих наружный слой пор диоксида титана совпадает с наружной поверхностью барьерного слоя. Стенки практически строго перпендикулярны поверхности металла пор и состоят из нерастворившейся части материала, служившего для построения непрерывно возобновляющегося барьерного слоя. В процессе оксидирования наружный слой утолщается вследствие непрерывного превращения все более глубоких слоев металла в оксид.

Возникновение барьерного слоя и его непрерывное растворение в процессе анодной обработки может быть объяснено аналогичными исследованиями при формировании пористых толстослойных анодных покрытий на алюминии [15], которые также характеризуются пористой столбчатой структурой. Можно допустить аналогичный механизм процесса формирования пористой наноструктуры и при анодной обработке титана. Так, в [16] высказывается мнение о встречной миграции ионов Al^{3+} и O^{2-} в барьерном слое. Аналогично этому, под влиянием создаваемой анодной поляризации электрического поля ионы $Ti(IV)$ могут мигрировать через барьерный слой, создавая в нем их избыток. В результате диссоциации и электролиза воды в электролите внутри пор протекают реакции:



Ввиду встречной миграции ионов $Ti(IV)$, гидроксидона (OH^-) и кислорода (O^{2-}) в непосредственной близости от наружной поверхности барьерного слоя протекает достройка материала пор:

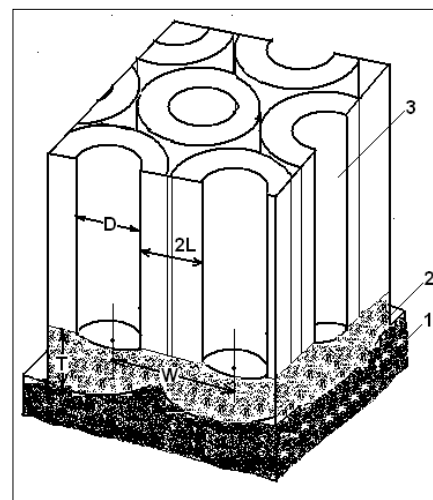


Внутри пор, по-видимому, ближе к устью их каналов, протекают вторичные процессы, связанные с выделением газообразного кислорода: $4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2\uparrow + 4e^-$.

При этом следует отметить низкий анодный выход кислорода, составляющий не более 1%, что можно объяснить вентильными свойствами барьерного слоя при прохождении электронов от оксида титана к металлу. Однако побочный процесс газовой выделению усиливается при повышении анодного потенциала в результате утолщения анодной пленки. В связи с этим значительная доля тока начинает расходоваться на газовой выделению.

Исследования с помощью сканирующего электронного микроскопа позволили получить представления об элементарных ячейках (рис.5). Развитие ячейки нанотрубчатого диоксида титана начинается с разрушения в обращенной к электролиту центральной точке торца элементарной ячейки барьерного слоя.

Рис.5. Аксонометрическая схема анодно-трубчатого строения покрытия диоксида титана на основании металлического титана: 1 – металл-основа; 2 – барьерный слой; 3 – пора.



Рост оксида вокруг дна пор происходит в форме образования ряда обладающих практически одинаковыми размерами параллельных плотно упакованных цилиндров с порами внутри, которые постепенно расширяются к внешней стороне поры. При этом независимо от режима анодной обработки соблюдается соотношение размеров элементарной ячейки и прилагаемого напряжения:

$$W = 2SE + D = 2L + D,$$

где W – размер (диаметр) ячейки; E – формирующее оксид напряжение; D – диаметр поры; S – относительная толщина стенки ячейки, характеризующая долю толщины на каждый вольт формирующего напряжения; L – толщина стенки ячейки.

Толщина барьерного слоя и стенки элементарной ячейки выражается соотношением $T = 1,2 L$. Подстановка этих уравнений дает следующее соотношение между диаметром поры, диаметром ячейки и толщиной барьерного слоя:

$$D = W - 1,67 T.$$

Удельное количество элементарных ячеек нанотрубок, рассчитываемое на основании данных о размерах ячейки, составляет $(3-5) \cdot 10^8$ в 1 см^2 и меняется обратно пропорционально напряжению.

Следует обратить внимание, что рост оксида вокруг дна пор происходит в форме образования ядер, обладающих практически одинаковыми размерами плотно упакованных цилиндров. Внутренние стенки нанотрубки имеют слоистый характер, характеризующий неравномерный ее рост по высоте, в связи с чем стенки внутреннего отверстия нанотрубки по ее внутреннему диаметру пронизаны тонкими иглообразными наростами, которые хорошо выявляются на поперечном микрошлифе (рис. 3Б).

Повышение химической агрессивности электролита вследствие увеличения в нем фторид-ионов, либо температуры, приводит к разрушению барьерного слоя, отслоению оксидного слоя нанотрубок и обнажению поверхности титана. Это определяет важное значение растворяющей способности электролита по отношению к оксиду, зависящей от температуры и концентрации агрессивных компонентов в электролите. Растворение оксида титана – сугубо химический процесс, протекающий на границе раздела фаз барьерного слоя, заполняющего поры электролита. Температура на дне пор, развивающаяся вследствие выделения джоулева тепла, может достигать высоких значений, что увеличивает химическую агрессивность электролита и приводит к отслаиванию нанотрубок. Эта особенность процесса требует необходимости его проведения с

минимальным выделением тепла в барьерном слое для формирования каналов и роста нанотрубок и создает возможность для их отслаивания и получения дисперсных частиц нанотрубчатого титана.

Таким образом, повышенное электросопротивление электролита обуславливает выделение джоулева тепла, вследствие этого температура при электролизе самопроизвольно возрастает, что вызывает отслаивание нанотрубчатого покрытия, поэтому для получения повышенной толщины покрытия процесс необходимо проводить с охлаждением электролита. Вместе с тем эта особенность процесса позволила нам предложить соответствующие условия его проведения для возможности получения диспергированных нанотрубок с целью использования их в фотокаталитических процессах для решения проблем очистки водных систем от стойких органических загрязнителей.

Учитывая такой характер роста и разрушения барьерного слоя и нанотрубок, нами испытана технология получения дисперсных цилиндрических диоксидтитановых нанотрубок [12].

В этом процессе на первой стадии электролиза важным является поддержание температурного режима электролиза в пределах 10-20°C для исключения отслаивания растущих нанотрубок от барьерного слоя на титане. Снижение температуры при электролизе и поддержание ее на оптимальном значении для осуществления этого процесса может обеспечиваться различными приемами: охлаждением всего объема электролита, внутренним охлаждением анодируемого металла путем отвода тепла от электродов, проведением процесса электролиза путем повышения плотности тока, позволяющего сократить время воздействия агрессивного электролита на оксид.

При повышении температуры до 30-50°C увеличивается агрессивность электролита. В этих условиях нанотрубки отслаиваются от барьерного слоя и выпадают на дно электролизера в виде дисперсного осадка, представляющего собой частицы сквозных нанотрубок цилиндрической формы, которые могут периодически удаляться для промывки, сушки и термообработки. После этого титановые электроды могут многократно загружаться в охлажденный электролит для возобновления цикла получения нанотрубчатого титана. При этом длина образующихся сквозных нанотрубок может строго регулироваться временем электролиза на первой низкотемпературной стадии процесса.

Такой процесс синтеза нанотрубок диоксида титана может осуществляться по двум вариантам. По первому из них электролиз может проходить с постепенным набором температуры в изотермических условиях, когда на первой стадии в течение 60-160 минут в изотермическом режиме подъема температур от 10 до 50°C происходит рост нанотрубок, а по мере достижения критической температуры в пределах 30-50°C начнется отслаивание нанотрубок и выпадение их в осадок. В этом случае длина нанотрубок будет определяться изотермической скоростью изменения температуры электролита во времени. Вторичный процесс требует охлаждения электролита для повторного возобновления процесса.

По второму варианту процесс проводят в циклических условиях электролиза, на первой стадии которой анодную обработку ведут в непрерывно охлаждаемом электролите при температуре 10-20°C в течение 60-120 минут, а на второй стадии электроды перегружают в нагретый до 30-50°C электролит и электролиз ведут в течение 20-40 минут для отделения осадка нанотрубчатого диоксида титана с последующим возобновлением цикла анодной обработки.

Для получения более полной информации о фазовых превращениях, протекающих при термообработке образца нанотрубчатого диоксида титана, был проведен его дифференциально-термический анализ с использованием дериватографа системы Ф.Паулик-И.Паулик-Л.Эрдеи (фирма MOM, Будапешт). Как следует из рис.6, на кривых TG и DTG, начиная с 20°C, происходит незначительная потеря веса, связанная, по-видимому, с удалением воды. Однако начиная с 360°C происходит существенная убыль массы, максимальная скорость ее потери отмечается при 390°C и составляет почти 6 % от исходного веса образца.

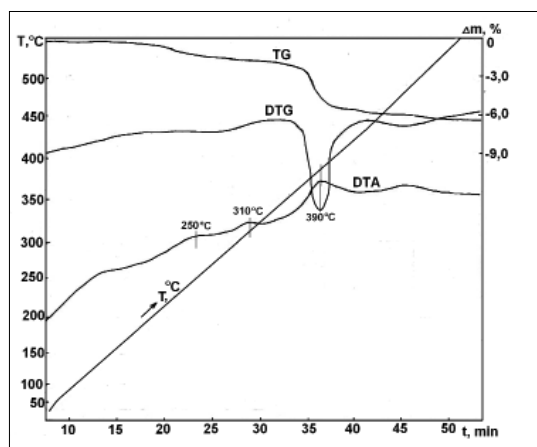
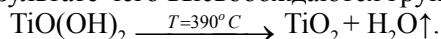


Рис.6. Термодериватограммы образца нанотрубчатого TiO_2 : масса навески – 30 мг; скорость нагрева – 10 град/мин.

При этих условиях на кривой ДТА обнаруживаются два слабых экзотермических пика при 250 и 310°C и одновременно с этим в интервале от 360 до 430°C отмечается достаточно сильный экзотермический эффект с максимумом пика при 390°C, который, однако, более пологий по сравнению с началом этого пика.

Этот температурный максимум, который почти совпадает с данными других исследований [10], может быть отнесен к температуре фазового перехода, связанного с образованием кристаллической формы TiO_2 из аморфных фаз, составляющих основу исходного анодного покрытия. Уменьшение массы в интервале 360-430°C и совпадение экзотермического пика на кривой ДТА и убыли массы на кривой ТГ свидетельствуют о переходе продуктов трубчатой структуры из их аморфного состояния в анатазную кристаллическую структуру, в результате чего высвобождаются группы OH^- и молекулы воды:



О возможном механизме этой реакции может свидетельствовать полагая убыль пика обратной стороны экзотермического пика, связанная с затратой части тепла на испарение выделяющейся воды в процессе фазовой кристаллизации анатаза.

При дальнейшем увеличении температуры до 600°C существенных изменений на кривых не наблюдается. Целью наших исследований было получение анатазной структуры нанотрубчатых дисперсных частиц осадков, обладающих наилучшими фотокаталитическими свойствами, хотя известное, что дальнейшее повышение температуры приводит к фазовым переходам кристаллической формы анатаза в рутил, а затем – в брукит.

Фотокаталитическая активность частиц нанотрубчатой структуры TiO_2 , обладающих высокой удельной поверхностью, обуславливается с тем, что кванты света при их УФ-облучении с длиной волны $\lambda < 385$ нм возбуждают электроны от валентной зоны до зоны проводимости, образуя пару электрон-дырка, т.е. $TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2(e^- + h^+)$ [18]. Это способствует, в свою очередь, тому, что вода окисляется положительными дырками и расщепляется на OH^- и H^+ . Поскольку кислород – легковосстанавливаемое вещество, то его восстановление фотоэлектроном в зоне проводимости приводит к генерации анионов супероксидрадикала ($^{\bullet}O_2^-$), которые, в свою очередь, реагируют с H^+ , генерируя диоксидводородный радикал ($^{\bullet}HO_2^-$ гидропироксил). При последующих столкновениях с электроном образуется водороддиоксидный радикал HO_2^{\bullet} , а затем, возможно, получается ион водорода и молекула H_2O_2 . Отмеченная цепь реакций и других реакций приводит к получению других высокорекционноспособных кислородсодержащих частиц (РКЧ), таких как H_2O_2 , $^{\bullet}O_2^-$ и других.

Получаемый таким образом диспергированный нанотрубчатый диоксид титана может вводиться в виде суспензии в загрязненную водную среду и при ультрафиолетовом облучении в условиях интенсивного массообмена обрабатываемой воды обеспечивает деструкционную очистку воды от стойких органических загрязнений, содержащихся в ней [19]. Результатом такой фотокаталитической обработки воды, содержащей химически стойкие органические соединения, является их минерализация ввиду развития редокс-процессов с участием активных радикалов и с образованием простых нетоксичных соединений по реакции общего вида: $OH + O_2 + C_n O_m H_{(2n-2m+2)} \rightarrow nCO_2 + (n-m+1)H_2O$.

Литература:

1. K.Nagaveni, G.Sivalingam, M.S.Hedge, G.Madras. /Solar photocatalytic degradation of dyes: high activity of combustion synthesized nano TiO_2 . Appl. Catalysis B: Environmental 48 (2004) 223-233
2. A.di Paola, E.Garcia-Lopez, G.Marci et al. /Surface characterization of metal ions loaded TiO_2 photocatalysis: structure-activity relationship. Appl. Catalysis B: Environmental 48 (2004) 83-93.
3. A.Zaleska, J.W.Sobczak, E.Grabowska, J.Hurka./ Preparation and photocatalytic activity of boron-modified TiO_2 under UV and visible light. Appl. Catalysis B: Environmental 78 (2008) 92-100.
4. W.P.Hsu, R.Yu and E.Matijevic / Dyes Pigments 19, 179 1992.
5. K.Izutsu./ Electrochemistry in Nanoaqueous Solutions, Wiley-VCH: 2002. – 340 p.
6. S.Trasatti/ Electrochemistry and environment: the role of electrocatalysis. Int.J.Hydrogen Energy, Vol.20, No.10, pp.835-844.
7. Царенко С.А., Кочкодан В.М., Самсони-Тодоров А.О. и др. Удаление гуминовых веществ из водных растворов при помощи фотокаталитического мембранного реактора. // Коллоидный журнал. – 2006. – Т.68. – №3. – С.1-4.
8. Brevet № 3535 MD. Procedeu de obținerea a titanului dioxid nanodispersiv/ V.Covaliov, O.Covaliova, Gh.Duca și alți. Publ. BOPI, №3, 2008.
9. Cerere pentru invenție MD №2008-0278 din 2008.11.11. Procedeu de obținerea a dioxid de titan nanjtub dispersiv / O.Covaliova, V.Covaliov, Yu.Polucarov și alți.
10. Патент РФ №2 255 047 C01G 32/047. Способ получения диоксида титана / В.Коробочкин, Е.Ханова, Н.Жданова. Опубл. БИ № 18, 2004.
11. Ратнер М., Ратнер Д. Нанотехнология: простое объяснение очередной гениальной идеи. / Пер. с англ. М.: ИД «Вильямс», 2004. -240 с.

12. Cerere pentru invenție MD No. 2009-01160 din 04.09.2009. Procedeu de obținere a dioxid de titan nanotub dispersiv / O.Covaliova, M.Enachi.
13. M.Paulose, K.Shankar, S.Yoriya et al. /Anodic Groeth of Highly Ordered TiO₂ nanotube Arraus to 134 μm in Length. The Journ. Fysical Chem. 110, 2006, 16179-16184.
14. M.Enachi, V.Trofim, V.Coseac et al. Structure and Luminescence Characterization of Titania Nanotubes (в печати).
15. Verwei E.J. Electolytic rectifiels and electrolytic oxidation of metals/ Ref.Chem. Abstacts, 48, No.7, 3818 (1954).
16. Акимов Г.В., Томашов Н.Д., Тюкина М.Н. Сб.: Ускоренные методы защиты изделий от коррозии. М.-Л.: Изд. АН СССР, 1946, с.7-44.
17. Ковалева О., Ковалев В.. Разработка гибридных каталитических реакторов для фотодеструкции стойких органических загрязнителей // Studia Universitatis. Revista Științifică. Seria: „Științe ale naturii”. – Chișinău.: CEP USM. – 2007. – No.1. – P.246-255.
18. Ковалева О., Дука Г., Ковалев В. и др. Мембранная фотокаталитическая деструкция бензотиазолов в водной среде // Химия и технология воды. – 2009. – № 2.
19. Cerere de brevet de invenție MD № 2009-0140 din 27.07.2009. Reactor fotocatalitic pentru prelucrarea apei / O.Covaliova, M.Enachi.

Автор выражает благодарность М.Енаки, докторанту Технического университета Молдовы, за выполненные электронно-микроскопические съемки образцов.

Данная работа выполнена при государственной поддержке в составе Проекта РФФИ-АНМ 08.820.08.10RF.

Prezentat la 2009.08.25