

ФОТОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ МЕЗОПОРИСТОГО TiO_2 (АНАТАЗ) У РЕАКЦІЇ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ З ВОДНО-ЕТАНОЛЬНОЇ СУМІШІ

Н. І. Єрмохіна¹, Г. В. Коржак¹, Н. І. Романовська¹, В. М. Гребенніков¹,
О. В. Шульженко¹, Д. О. Климчук², О. М. Пузій^{3*}, П. А. Манорик¹

¹Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України,
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна

²Інститут ботаніки НАН України, вул. Терещенківська, 2, Київ 01601, Україна

³Національний авіаційний університет, просп. Любомира Гузара 1, Київ 03058, Україна,
*e-mail: alexander.puziy@gmail.com

Зразки мезопористого нанокристалічного TiO_2 (анатаз із розміром кристалітів близько 10 нм) було отримано золь-гель-методом за присутності темплату дібензо-18-краун-6 і невеликих добавок поверхнево-активної речовини додецилметилетиламонію броміду та/або йонів лантану (III) у поєднанні з гідротермальним обробленням з наступним прожарюванням на повітрі при 500 °С.

Фотокаталітичну активність отриманих зразків TiO_2 досліджували у реакції виділення H_2 з водно-етанольної суміші. Встановлено, що у всіх випадках використання гідротермального оброблення значно збільшує фотоактивність зразка, яка в деяких випадках у понад 3–4 рази перевищує відповідну характеристику для комерційного фотокаталізатора Evonik P25.

Показано, що отримані за однакових концентрацій реагентів в реакційній суміші зразки мікросфер TiO_2 демонструють дещо більшу фотокаталітичну активність, ніж відповідні стабілізовані лантаном зразки порошків мезопористого TiO_2 (частинки мікрометрового масштабу за присутності йонів лантану (III) не утворюються). Однак при збільшенні концентрації реагентів в реакційній суміші найбільшу фотокаталітичну активність має отриманий зразок, що містить лантан.

Ключові слова: золь-гель-синтез, мезопористі TiO_2 мікросфери, анатаз, лантан, виділення H_2 .

ВСТУП. У сучасних напрямках зеленої хімії нанорозмірний діоксид титану з контрольованою морфологією та текстурою розглядають як найбільш перспективну основу для формування напівпровідникових фотокаталізаторів внаслідок

його нетоксичності, високої стійкості до фото- та хімічної корозії, комерційної доступності тощо. Такі наноструктуровані системи потрібні для вирішення глобальних енергетичних та екологічних проблем [1–7].

Ефективність фотокаталітичних систем визначають набором їхніх різних параметрів (характеристик), таких як фазовий склад, ступінь кристалічності, розмір кристалітів, пористість, питома площа поверхні тощо [1, 4, 8, 9]. Мезопористий нанокристалічний TiO_2 (meso-nc- TiO_2) з необхідним поєднанням перелічених вище параметрів демонструє значно більшу фотоактивність, порівняно з нанокристалічним TiO_2 Evonik P25 [7, 10–17].

На сьогодні серед існуючих способів отримання мезопористих оксидів золь-гель-метод є одним із найбільш досконалих [13–23]. Умови проведення золь-гель-процесу та подальше сольво-(гідро-) термальне оброблення (ГТО) (за відносно низьких температур $< 200\text{ }^\circ\text{C}$) визначають фазовий склад, кристалічність, морфологію та текстуру отриманих зразків meso-nc- TiO_2 . Найбільш фотоактивною кристалічною фазою TiO_2 є анатаз [24]. Кристалізацію зразків TiO_2 проводять, як правило, за температури близько $500\text{ }^\circ\text{C}$ [25–30].

Використання темплату і введення різних добавок, що впливають на взаємодію між частинками TiO_2 при утворенні пористого каркасу, дозволяє досягти широкого розмаїття ієрархічно організованих нано- та мікрометрового масштабу (у т. ч. мезопористих мікросфер) частинок TiO_2 , які мають високу фотокаталітичну активність [25–33].

Пористі мікросфери TiO_2 демонструють очевидну перевагу як фотокаталізаторів, зокрема в процесах окиснення органічних барвників [34–40], бензолу [41], толуолу [42], бісфенолу А [43], пентахлорфенолу [44], 2-пропанолу [45], сульфонамідів [46], оксидів азоту [47], відновлення Cr(VI)

[35], CO_2 [48] тощо. Значне зростання фотоактивності TiO_2 мікросфер, вочевидь, є наслідком можливості проникнення світлового потоку у внутрішні пори мікросфер, де він зазнає багаторазового заломлення та відбиття, тим самим збільшуючи ймовірність поглинання світла [1, 31, 39]. Також є очевидним, що в таких структурах, які сформовані наночастинками (первинні частинки), будуть зберігатися розмірні ефекти, що мають важливе значення для перебігу фотокаталітичних процесів, а саме велика концентрація поверхневих атомів, підвищене світлопоглинання, швидкий вихід на поверхню фотогенерованих зарядів та їхній просторовий поділ і т. д.

Використання в процесі золь-гель-синтезу meso-nc- TiO_2 невеликої добавки йонів La^{3+} , що перешкоджають трансформації анатаз – рутит, дозволяє значно збільшити термічну стабільність, текстурні характеристики та фотокаталітичну активність отриманих мезопористих матеріалів TiO_2 . Роль рідкісноземельного катіону у стабілізації структури автори [49–57] пояснюють включенням йонів La^{3+} у каркас оксидної системи TiO_2 . Більш електропозитивний, порівняно з титаном, лантан утворює зв'язок La-O . За рахунок часткового перенесення електронів зі зв'язку La-O на зв'язок Ti-O відбувається зміцнення зв'язку Ti-O .

Раніше нами було запропоновано підходи до отримання meso-nc- TiO_2 (анатаз та різні фазові композиції) золь-гель-методом із використанням тетрабутоксиду титану (ТВОТ) у бутанолі (BuOH) за присутності як темплату дибензо-18-краун-6 (DB18C6) без/або у поєднанні з гідротермальним

обробленням при 175 °С проміжного продукту та подальшим прожарюванням при 500 °С [58–61]. Було показано, що введення в реакційну суміш невеликих добавок солі лантану та поверхнево активної речовини (ПАР), наприклад, додецилметилетиламонію броміду (DDMEABr) або пальмітинової кислоти (Palm), значно впливає на ступінь кристалізації, текстуру і морфологію отриманих зразків TiO_2 . Встановлено [41], що зразки meso-nc- TiO_2 виявляють високу фотокаталітичну активність у реакціях газофазного окиснення бензолу та етанолу.

У цій роботі розглянуто фотокаталітичні властивості різних зразків meso-nc- TiO_2 , які було отримано відповідно до зазначених вище підходів, у реакції виділення H_2 з водно-етанольної суміші.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

У роботі використовували тетрабутоксид титану (IV), додецилдиметилетиламонію бромід, дибензо-18-краун-6 ("Fluka"), пальмітинову кислоту, н-бутанол, $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, CuCl_2 , NaCl («Хімлаборреактив»), етанол (96%), TiO_2 Evonik P25.

Зразки meso-nc- TiO_2 було отримано модифікованим золь-гель-методом аналогічно [59, 60] шляхом гідролізу тетрабутоксиду титану в бутанолі за присутності комплексу натрію з дибензо-18-краун-6 [$\text{Na}(\text{DB18C6})$] Cl (через низьку розчинність дибензо-18-краун-6 у бутанолі було використано його натрієвий комплекс) із введенням (або без) невеликих добавок поверхнево-активної речовини (DDMEABr або пальмітинової кислоти) та солі лантану. Отриманий продукт піддавали ГТО при 175 °С протягом 24 год. із наступним відпалом при 500 °С на повітрі

протягом 4 год. Зразки meso-nc- TiO_2 , одержані за різних умов, позначено як Tn, T(MS) n та TnH, T(MS)nH, де MS – мікросфери, n – номер зразка та H – гідротермальне оброблення. Молярні композиції реакційної суміші, використані для синтезу зразків meso-nc- TiO_2 , наведено в таблиці 1.

Для рентгенофазного аналізу кристалічної структури зразків використовували дифрактометр "ДРОН-3М" (CuK_α). Середній розмір кристалітів TiO_2 розраховували за шириною дифракційного піку анатазу (101) при $2\theta = 25,4^\circ$, використовуючи добре відому формулу Шеррера.

Зразки досліджували методами просвічуальної (ПЕМ) та сканувальної (СЕМ) електронної мікроскопії з використанням мікроскопів відповідно JEM 1230 та JSM-6060LA («JEOL»). Ізотерми адсорбції/десорбції N_2 реєстрували при –196 °С на газо-адсорбційному аналізаторі Autosorb-6 (Quantachrome). Перед адсорбцією зразок відкачували при 200 °С протягом 20 год. Питому поверхню ($S_{\text{пит.}}$) та середній діаметр пор ($D_{\text{пор}}$) визначали за методом BET та ВJН відповідно.

Розподіл пор за розмірами розраховували з десорбційної гілки ізотерми за допомогою методу NLDFT, використовуючи циліндричну модель пор. Загальна кількість N_2 адсорбованого при $p/p^0 = 0,997$ використано для визначення загального об'єму пор ($V_{\text{пор}}$).

Фотокаталітичну активність отриманих зразків meso-nc- TiO_2 досліджували у модельній реакції фотокаталітичного виділення водню з водно-спиртових сумішей. Умови проведення реакції аналогічні до умов, описаних у роботі [62].

Таблиця 1

Table 1

Умови синтезу meso-nc-TiO₂ зразківConditions for the synthesis of meso-nc-TiO₂ samples

Зразок	TBOT	NaDBCCl	BuOH	Добавка	
				ПАР	La ³⁺
T(MS) 1	1,0	0,12	78,0	-	-
T(MS) 1H	1,0	0,12	78,0	-	-
T(MS) 2H	3,0	0,36	78,0	-	-
T(MS) 3	1,0	0,12	78,0	0,02 (DDMEABr)	-
T(MS) 3H	1,0	0,12	78,0	0,02 (DDMEABr)	-
T(MS) 4*	1,0	0,12	78,0	-	-
T(MS) 4H*	1,0	0,12	78,0	-	-
T(MS) 5H	1,0	0,12	78,0	0,02 (Palm)	-
T6	1,0	0,12	78,0	-	0,01
T6H	1,0	0,12	78,0	-	0,01
T7	1,0	0,12	78,0	0,02 (DDMEABr)	0,01
T7H	1,0	0,12	78,0	0,02 (DDMEABr)	0,01
T8	2,0	0,24	78,0	0,02 (DDMEABr)	0,01
T8H	2,0	0,24	78,0	0,02 (DDMEABr)	0,01

* Додано воду (1,0 TBOT:3H₂O); у решті випадків гідроліз здійснювався вологою з повітря.

Опромінення зразків TiO₂ здійснювали УФ світлом ($\lambda = 310\text{--}390$ нм) у системі, що містить водно-етанальну суміш (4 об.% H₂O) та CuCl₂. Як зразок порівняння використовували комерційний фотокаталізатор TiO₂ Evonik P25. Усі зразки meso-nc-TiO₂, фізичні характеристики яких представлено у табл. 2, отримано у різних умовах золь-гель-синтезу (табл. 1). Як видно, зразки мікросфер мають нижчі величини текстурних характеристик порівняно з відповідними величинами для зразків, отриманих за присутності невеликих добавок йонів La³⁺ або йонів La³⁺ у поєднанні з ПАР. Як впливає зі співставлення текстурних параметрів зразків (табл. 1, 2), гідротермальне оброблення зразка перед кальцинуванням призводить до кардинального зростання $S_{\text{шт.}}$, $V_{\text{пор.}}$ та $D_{\text{пор.}}$. Мікросфери TiO₂ являють собою пористі утворення мікрометрового масштабу (розміром від 1

до 3 мкм), що мають виражену тенденцію до агломерації, внаслідок коалесценції сфер у процесі досить тривалого прожарювання при 500 °C [59]. Введення в реакційну суміш добавки йонів La³⁺ перешкоджає утворенню мікросфер [63]. Як приклад на рис. 1(а-з) представлено ПЕМ- та СЕМ-зображення зразків мікросфер T(MS)2H, T(MS)5H (у тому числі фрагменти зруйнованих мікросфер) та зразків T6H, T8H, отриманих за присутності йонів La³⁺ та їхньої дифрактограми (рис.1 і).

Мікросфери TiO₂ мають ієрархічну будову – вони утворені досить однорідними сферичними частинками розміром від 30 до 200 нм, які, своєю чергою, складаються з первинних будівельних одиниць – однорідних, з чітко вираженою сферичною формою частинок (розміром близько 10 нм), які несуттєво розрізняються між собою

за розміром, про що свідчать ПЕМ-дослідження зразків (рис. 1(а, в) та розрахунки за допомогою рівняння Шеррера з дифрактограми (табл.1, рис. 1 і)).

Слід зазначити, що введення в реакційну суміш при синтезі невеликої добавки пальмітинової кислоти специфічно впливає на морфологію та структуру отриманого продукту TiO_2 . Мікрочастинки у зразку T(MS)5H (рис. 1 (б і г)), порівняно з іншими зразками мікросфер [59], являють собою складні агрегати TiO_2 сфероподібної форми (розміром близько 2 мкм), які утворені великими структурними зернами (~200 нм). Ці зерна після ультразвукового оброблення розпадаються на дрібніші структурні одиниці – наночастинки розміром 30–35 нм.

У всіх зразках, отриманих за присутності

йонів La^{3+} , мікросфери взагалі не утворюються, а зразки meso-nc- TiO_2 є пористими однорідними порошками, які складаються з частинок сферичної (або сфероїдальної) форми, розмір яких близько 50 нм. Ці наночастинки (вторинні) утворені агрегацією кристалітів анатазу (первинних частинок) розміром близько 10 нм (рис. 1(д–з)). Мезопори у всіх зразках є простором у порах, сформованих шляхом агрегації вторинних частинок.

На рис. 1(і, к) представлено дифрактограми зразків T(MS)2H, T(MS)5H та T6H, T8H. У всіх дифрактограмах головні дифракційні піки індексовано як (101), (200), (105) та (211) рефлекси фази анатазу (JCPDS, № 21–1272) за повної відсутності будь-яких ознак кристалічних фаз брукіту та рутилу.

Таблиця 2
Table 2

Текстурні характеристики зразків meso-nc- TiO_2 , а також їхні фотокаталітичні властивості у процесі відновлення води етанолом

Textural characteristics of meso-nc- TiO_2 samples, as well as their photocatalytic properties in the process of water reduction with ethanol.

Зразок	$S_{\text{пит}}^*$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}^*$, $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}}^*$, нм	Розмір кристалітів, нм	H_2 10 ⁷ , моль/хв.
				XRD	
T(MS)1	61	0,14	9,0	10,5	3,8
T(MS)1H	84	0,33	15,5	11,0	6,6
T(MS)2H	92	0,37	16,2	10,5	8,5
T(MS)3	33	0,06	5,3	9,9	3,0
T(MS)3H	95	0,46	19,4	11,5	7,2
T(MS)4	97	0,30	12,3	8,7	4,0
T(MS)4H	116	0,50	17,3	10,0	5,0
T(MS)5H	88	0,48	21,8	10,0	6,0
T6	71	0,13	7,0	6,6	2,3
T6H	128	0,54	18,6	6,3	4,9
T7	71	0,14	7,0	6,8	3,3
T7H	131	0,59	15,9	6,6	5,3
T8	69	0,20	13,9	9,9	4,3
T8H	137	0,97	17,3	7,2	9,5
P25	50			25	2,2

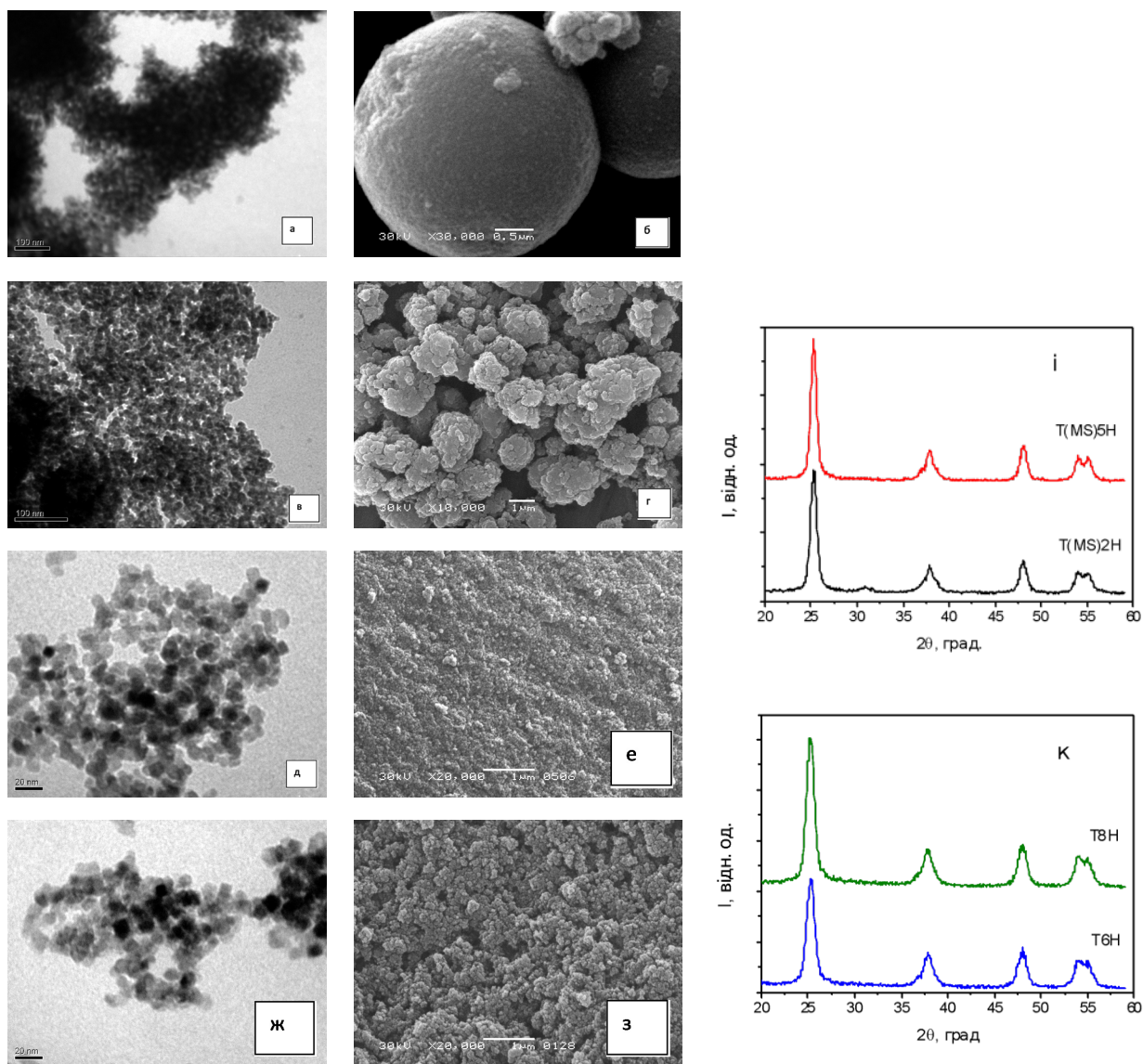


Рис. 1. ПЕМ- та СЕМ-зображення зразків мезо-нс- TiO_2 : T(MS)2H (а, б), T(MS)5H (в, г), T6H (д, е), T8H (ж, з) та їхні дифрактограми (і, к)

Fig. 1 TEM and SEM images of meso-nc-TiO₂ samples: T (MS) 2H (a, b), T (MS) 5H (c, d), T6H (d, e), T8H (w, c) and their diffraction patterns (i, k).

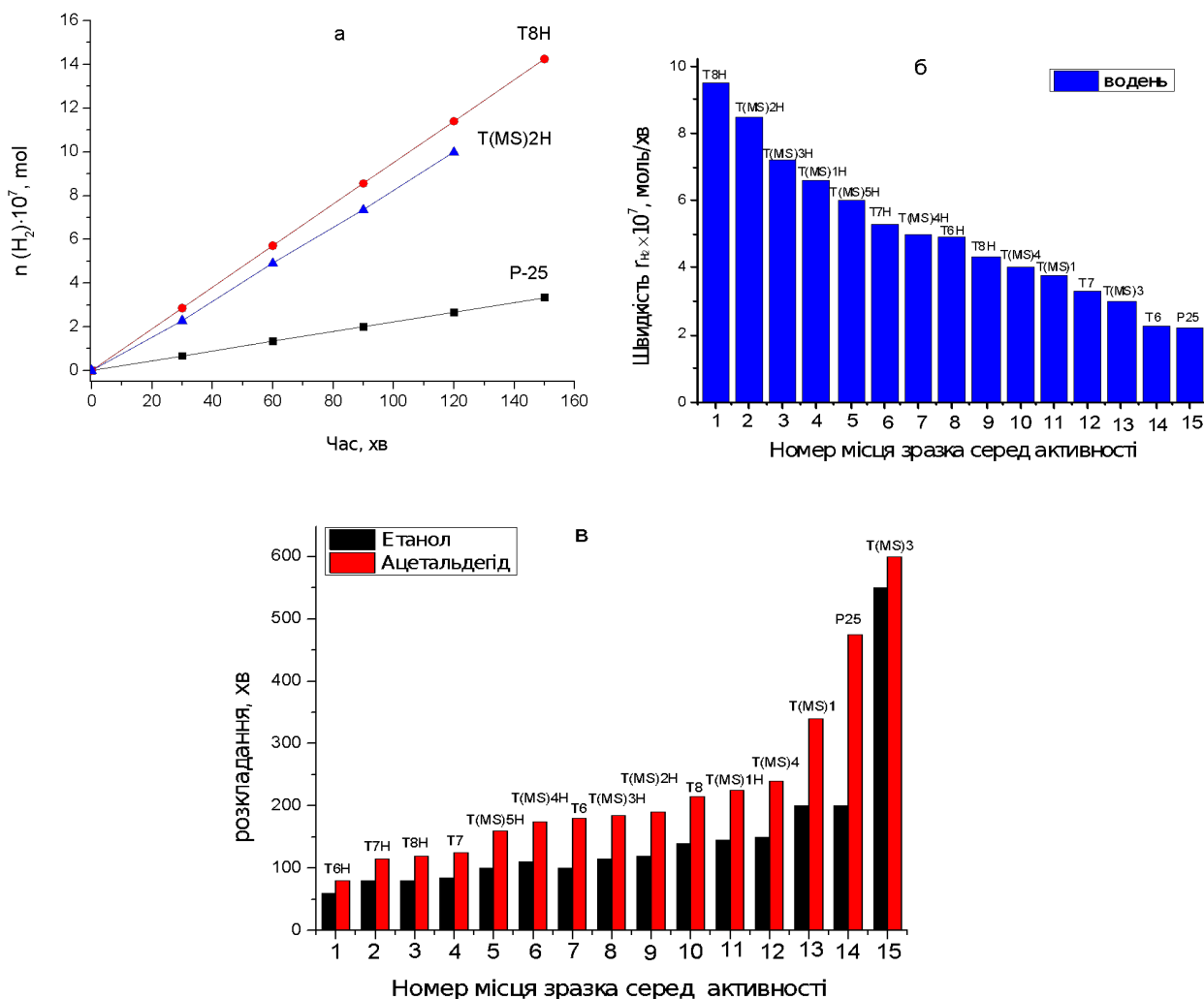


Рис. 2. Кінетичні криві накопичення водню в процесі фотокаталітичного відновлення води етанолом за присутності зразків T8H, T(MS)2H та TiO_2 Evonic P25 (а); швидкість фотокаталітичного виділення H_2 (б) та час повного фотокаталітичного окислення етанолу та ацетальдегіду в системі за участю різних зразків meso-nc-TiO_2 (в)

Fig. 2. Kinetic curves of hydrogen accumulation in the process of photocatalytic reduction of water with ethanol in the presence of samples T8H, T(MS)2H and TiO_2 Evonic P25 (a); rate of photocatalytic release of H_2 (b) and time of complete photocatalytic oxidation of ethanol and acetaldehyde in the system with the participation of different samples of meso-nc-TiO_2 (c).

Раніше нами було показано фотокаталітичну активність мезопористого TiO_2 , модифікованого наночастинками металів (Cu, Ag, Ni), у процесі виділення водню з водно-етанольних сумішей за дії УФ-світла [64]. У досліджених системах фотоосаджені наночастинки металу відіграють роль співкatalізатора, який акцептує фотогенеровані в зоні провідності TiO_2 електрони та прискорює їхнє перенесення на молекулу води. Найбільш активним співкatalізатором виявилися наночастинки міді. Водночас здійснюється заповнення дірок валентної зони TiO_2 за допомогою перенесення електронів молекул етанолу. В аналогічних умовах при опроміненні зразків meso-nc- TiO_2 (Табл. 2) відбувається швидке фотоосадження наночастинок міді, яке можна спостерігати візуально за зміни забарвлення зразка TiO_2 від білого до темно-коричневого. Швидкість процесу виділення молекулярного водню зберігається постійною протягом усього часу вимірювання. На рис. 2а як приклад наведено кінетичні криві для найбільш активних зразків Т8Н та Т(МС)2Н. У цих умовах зразок Р25 проявляє значно нижчу фотокаталітичну активність. Як видно з таблиці 2 та рис. 2б, виділення водню за присутності зразка Т8Н відбувається зі швидкістю більш ніж вчетверо, а у разі зразка Т(МС)2Н майже вчетверо вищою за швидкість цього процесу за присутності Р25.

Комерційний фотокаталізатор складається з суміші нанокристалічних фаз анатазу ($\approx 80\%$) та рутилу ($\approx 20\%$) із середнім розміром частинок 20–25 нм та питомою поверхнею $50 \text{ м}^2/\text{г}$, що значно поступається за величиною відповідним значенням питомої поверхні зразків meso-nc- TiO_2 ,

за винятком зразка Т(МС)3 (Табл. 2). Фотокаталітичну активність Р25 прийнято пов'язувати з можливістю просторового поділу фотогенерованих різнойменних носіїв заряду між нанокристалами анатазу та рутилу через невелику різницю у величині потенціалу зони провідності цих фаз TiO_2 [65].

Гістограми на рис. 2б наочно демонструють вищу фотокаталітичну активність зразків meso-nc- TiO_2 порівняно з Р25. Цілком очевидним є підвищення (більшою чи меншою мірою) активності всіх зразків, які було отримано з використанням ГТО. Ключовий вплив ГТО на підвищення фотоактивності зразків, мабуть, є наслідком кардинального збільшення в оброблених зразках об'єму та діаметра пор, а також зменшення розмірів кристалітів анатазу. Ці зміни (поряд зі значним зростанням питомої площі поверхні) є більш глибокими для зразків, отриманих за присутності йонів La^{3+} . Серед зразків, отриманих за одних і тих самих концентраційних умов (Табл.1), найбільш активними є зразки мікросфер Т(МС)3Н, Т(МС)1Н і Т(МС)5Н, незважаючи на те, що вони мають менші величини питомої поверхні порівняно зі зразками Т6Н та Т7Н. Першим у цьому ряду стоїть зразок Т(МС)3Н (отриманий за присутності добавки DDMEABr). Зразок мікросфер Т(МС)2Н (отриманий при збільшенні втричі концентрації реагентів у реакційній суміші) має найбільшу активність серед зразків мікросфер (займає друге місце в загальному ряду зразків). Підвищена фотоактивність мікросфер TiO_2 , ймовірно, зумовлена наявністю точок контакту між нещільно агрегованими нанокристалами TiO_2 у їхньому складі, що сприяє електронному транспорту

по мережі контактуючих частинок напівпровідника до наночасток міді, на яких відбувається відновлення води. Дещо вищу активність T(MS)1H порівняно з T(MS)5H можна пояснити більш регулярною формою зразка мікросфер T(MS)1H , що дозволяє повніше реалізувати ефект множинного променезаломлення/світлорозсіювання в об'ємі такої мікросфери та досягти більш інтенсивного поглинання світла [1, 31, 39].

Провідне місце належить зразку T8H , який отримано з використанням добавок йонів La^{3+} та DDMEABr за подвоєної концентрації реагентів у реакційній суміші. Ймовірно, це можна пояснити високими текстурними характеристиками зразка у поєднанні з особливостями його морфології – утворенням вторинних наночасток агрегованих утворень та впливом йонів La^{3+} [60]. Особливо слід відзначити той факт, що фотокаталітична активність зразків, отриманих за присутності йонів La^{3+} , зменшується при зменшенні величини їхньої питомої поверхні.

Незважаючи на те, що зразки мікросфер T(MS)2H , T(MS)3H , T(MS)1H , T(MS)5H та T(MS)4H мають менші величини питомої поверхні порівняно зі зразками T6H , T7H та T8H , вони за своєю фотоактивністю займають місця з другого по п'яте і шосте, причому зразок T7H (шосте місце) за своєю активністю практично не поступається зразку T(MS)4 .

Порівняння гістограм для процесу виділення водню (рис. 2б) та відповідних гістограм для процесу газофазного окиснення етанолу за присутності зразків *meso*- nc-TiO_2 [59,60] (рис. 2в) демонструє різні картини фотоактивності зразків. У процесі окиснення спирту, згідно з рис. 2в, най-

більш активні зразки T6H , T7H і T8H (займають перші три місця) у ряді активності для процесу виділення водню займають відповідно восьме, шосте та перше місце. Серед зразків мікросфер явну перевагу має зразок T(MS)5H . У процесі виділення водню його перевищують зразки мікросфер T(MS)2H , T(MS)3H і T(MS)1H . Аналіз даних дозволяє припустити, що наявність контакту між окремими нещільно агрегованими нанокристаллами TiO_2 , що є значущим фактором у процесі виділення водню в цій фотокаталітичній системі, напевне, в процесі окиснення етанолу відіграє другорядну роль, а ключовим фактором слугить розмір пор. У зразку T(MS)5H , ймовірно, мають місце сприятливіші умови для транспорту кисню до адсорбованого у більших мезопорах фотокаталізатора етанолу та проміжним продуктом його окиснення. Аналогічну картину спостерігаємо у процесі фотокаталітичного окиснення бензолу за присутності зразків цих мікросфер [58].

ВИСНОВКИ

Таким чином, на прикладі широкого кола зразків *meso*- nc-TiO_2 (анатаз), отриманих у рамках одного модифікованого золь-гель-методу, встановлено, що всі зразки виявляють високу фотокаталітичну активність у процесі виділення H_2 з водно-етанольної суміші. Зразки, що пройшли гідротермальне оброблення, демонструють найбільшу фотокаталітичну активність, що значно перевищує активність комерційного фотокаталізатора Evonik P25, а в деяких випадках більш ніж у 3–4 рази.

Показано, що серед зразків *meso*- nc-TiO_2 , отриманих за однакових концентрацій реагентів реакційної суміші, найбільшу

активність мають зразки мікросфер, а введення добавки DDMEABr або підвищення концентрації реагентів призводить до підвищення фотокаталітичної активності отриманих мікросфер. За присутності добавки йонів La^{3+} частинки мікрометрового масштабу не утворюються, причому фотокаталітична активність отриманих зразків знижується. Однак у разі збільшення концентрації реагентів у реакційній суміші отриманий лантановмісний фотокатализатор має найбільшу активність.



Роботу виконано за підтримки Національної академії наук України.

PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF MESOPOROUS TiO_2 (ANATAS) IN THE REACTION OF HYDROGEN RELEASE FROM AQUEOUS-ETHANOLIC MIXTURE

**N. I. Ermokhina¹, G. V. Korzhak¹,
N. I. Romanovska¹, V. N. Grebennikov¹,
A. V. Shulzhenko¹, D. O. Klymchuk²,
A. M. Puziy^{3*}, P. A. Manorik¹**

¹ *Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Ave. Science, 31, Kyiv 03028, Ukraine*

² *Institute of Botany of the National Academy of Sciences of Ukraine, Tereshchenkivska St. 2, Kyiv 01601, Ukraine*

³ *National Aviation University, Liubomyr Huzar ave. 1, Kyiv 03058, Ukraine,*

**e-mail: alexander.puziy@gmail.com*

Samples of mesoporous nanocrystalline titanium dioxide (anatase with a crystallite size of about 10 nm) were obtained by a modified sol-gel method in the presence of a template of dibenzo-18-crown-6 and small additives of surfactant (dodecylmethylethylammonium bromide) or ions of lanthanum (III) in butyl alcohol in combination with hydrothermal treatment at 175 °C for 24 hours followed by calcination in air at 500 °C for 4 hours. The photocatalytic activity of the obtained TiO_2 samples was investigated in a model reaction of the photocatalytic release of H_2 from an aqueous-ethanol mixture. It was found that in all cases the use of hydrothermal treatment significantly increases the photoactivity of the obtained sample, which in some cases is more than 3-4 times higher than the corresponding characteristic for commercial photocatalyst Evonik P25. The key effect of hydrothermal treatment on the increase of photoactivity of the samples is probably the consequence of a drastic increase in the treated samples of pore volume and diameter, as well as a decrease in the size of anatase crystallites. These changes (along with a significant increase in the specific surface area) are greater for samples obtained in the presence of La^{3+} ions. It is shown that samples of TiO_2 microspheres obtained at the same concentrations of reagents in the reaction mixture show slightly higher photocatalytic activity than the corresponding lanthanum-stabilized samples of mesoporous TiO_2 powders (micrometer-scale particles are not formed in the presence of lanthanum (III) ions). However, with an increasing concentration of reagents in the reaction mixture, the photocatalytic activity has the sample containing lanthanum. Probably, this can be explained by the high textural characteristics of the TiO_2

sample in combination with the peculiarities of its morphology - the formation of secondary nanoparticles of agglomerated formations and the influence of La³⁺ ions. It is worth noting that the photocatalytic activity of TiO₂ samples prepared in the presence of La³⁺ ions reduces as their specific surface area decreases.

Keywords: sol-gel synthesis, mesoporous TiO₂ microspheres, anatase, lanthanum, H₂ release.

ЛІТЕРАТУРА

1. Nakata K., Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: design and applications // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2012. **13**, 3. P. 169–189. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>
2. 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 // *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012. **125**. P. 331–349. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>
3. Tong H., Ouyang S., Bi Y., Umezawa N., Oshikiri M., Ye J. Nanophotocatalytic materials: possibilities and challenges // *Advance Materials*, 2012. **24**, 2. P. 229–251. <https://doi.org/10.1002/adma.201102752>
4. Fresno F., Portela R., Suárez S., Coronado J. M. Photocatalytic materials: recent achievements and near future trends // *Journal of Material Chemistry A.*, 2014. **2**, 9. P. 2863–2884. <https://doi.org/10.1039/C3TA13793G>
5. Wang Y., Sun C., Zhao X., Cui B., Zeng Z., Wang A., Liu G., Cui H. The application of nano-TiO₂ photo semiconductors in agriculture // *Nanoscale Research Letters*, 2016. **11**, 1. P. 529. <http://dx.doi.org/10.1186/s11671-016-1721-1>
6. Kumar N., Chauhan N.S., Mittal A., Sharma S. TiO₂ and its composites as promising biomaterials: a review // *BioMetals*, 2018. **31**, 2. P. 147–159. <https://doi.org/10.1007/s10534-018-0078-6>
7. Noman M.T., Ashraf M.A., Ali A. Synthesis and applications of nano-TiO₂: a review // *Environmental Science and Pollution Research*, 2019. **26**, 4. P. 3262–3291. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3884-z>
8. Humayun M., Raziq F., Khan A., Luo W. Modification strategies of TiO₂ for potential applications in photocatalysis: a critical review // *Green Chemistry Letters and Reviews*, 2018. **11**, 2. P. 86–102. <https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1440324>
9. Paul K.K., Giri P.K. Shape tailored TiO₂ nanostructures and their hybrids for advanced energy and environmental applications: a review // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2018. **19**, 1. P. 307–331. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.15778>
10. Dionysiou D.D., Puma G.Li., Ye J., Schneider J., Bahnemann D. Photocatalysis: Applications // Royal Society of Chemistry, Cambridge. 2016. <https://doi.org/10.1039/9781782627104>
11. Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M., Zhang J., Horiuchi Y., Anpo M., Bahnemann D.W. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials // *Chemical Reviews*, 2014. **114**, 19. P. 9919–9986. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>
12. Anpo M., Kamat P.V. Environmentally benign photocatalysts // Springer, New York, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-48444-0>
13. Laura Cano-Casanova, Ana Amorós-Pérez, Maria Angeles Lillo-Ródenas and María del Carmen Román-Martínez. Effect of the preparation method (sol-gel or hydrothermal) and conditions on the TiO₂ properties and activity for propane oxidation // *Materials (Basel)*, 2018. **11**, 11. P. 2227. <https://doi.org/10.3390/ma11112227>
14. Antonelli D.M., Ying J.Y. Synthesis of hexagonally packed mesoporous TiO₂ by a modified

- sol-gel method // *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1995. **34**, 18. P. 2014–2017.
<https://doi.org/10.1002/anie.199520141>
15. *Ismail A.A., Bahnemann D.W.* Mesoporous titania photocatalysts: preparation, characterization and reaction mechanisms // *Journal of Material Chemistry*, 2011. **21**, 32. P. 11686.
<https://doi.org/10.1039/c1jm10407a>
16. *Kumar A.* Different methods used for the synthesis of TiO_2 based nonmaterial's: a review. // *American Journal of Nano Research and Application*, 2018. **6**, 1. P. 1.
<https://doi.org/10.11648/j.nano.20180601.11>
17. *Shayegan Z., Lee C-S., Haghighat F.* TiO_2 photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase: a review // *Chemical Engineering Journal*, 2018. **334**. P. 2408–2439.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.153>
18. *Shen X., Tian B., Zhang J.* Tailored preparation of titania with controllable phases of anatase and brookite by an alkalescent hydrothermal route // *Catalysis Today*, 2013. **201**. P. 151–158.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.038>
19. *Wu M., Lin G., Chen D., Wang G., He D., Feng S., Xu R.* Solhydrothermal synthesis and hydrothermally structural evolution of nanocrystal titanium dioxide // *Chemistry of Materials*, 2002. **14**, 5. P. 1974–1980.
<https://doi.org/10.1021/cm0102739>
20. *Yang X., Konishi H., Xu H., Wu M.* Comparative Sol- hydro(solvo)thermal synthesis of TiO_2 nanocrystals // *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2006. **11**. P. 2229–2235.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200500855>
21. *Wang C-C., Ying J.Y.* Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals // *Chemistry of Materials*, 1999. **11**, 11. P. 3113–3120.
<https://doi.org/10.1021/cm990180f>
22. *Castrejon-Sanchez V., Lopez R., Ramon-Gonzalez M., Enriquez-Perez A., Camacho-Lopez M., Villa-Sanchez G.* Annealing control on the anatase/rutile ratio of nanostructured titanium dioxide obtained by sol-gel // *Crystals*, 2018. **9**, 1. P. 22.
<https://doi.org/10.3390/cryst9010022>
23. *Bamne J., Sharma P.K., Haque F.Z.* Effect of solvent mixing and calcination temperature on the growth of TiO_2 nanoparticle prepared via sol-gel method // *Materials Focus*, 2018. **7**, 2. P. 232–241.
<https://doi.org/10.1166/mat.2018.1502>
24. *Luttrell T., Halpegamage S., Tao J., Kramer A., Sutter E., Batzill M.* Why is anatase a better photocatalyst than rutile? Model studies on epitaxial TiO_2 films // *Scientific Reports*, 2015. **4**, 1. P. 4043.
<https://doi.org/10.1038/srep04043>
25. *Sheikhnejad-Bishe O., Zhao F., Rajabtabar-Darvishi A., Khodadad E., Mostofizadeh A., Huang Y.* Influence of temperature and surfactant on the photocatalytic performance of TiO_2 Nanoparticles // *International Journal of Electrochemical Science*, 2014. **9**, 8. P. 4230–4240.
26. *Masolo E., Meloni M., Garroni S., Mulas G., Enzo S., Baro M., Rossinyol E., Rzeszutek A., Herrmann-Geppert I., Pilo M.* Mesoporous titania powders: the role of precursors, ligand addition and calcination rate on their morphology, crystalline structure and photocatalytic activity // *Nanomaterials*, 2014. **4**, 3. P. 583–598.
<https://doi.org/10.3390/nano4030583>
27. *Yue Y., Gao Z.* Synthesis of mesoporous TiO_2 with a crystalline framework // *Chemical Communications*, 2000. **18**. P. 1755–1756.
<https://doi.org/10.1039/b004124f>
28. *Byrappa K., Adschiri T.* Hydrothermal technology for nanotechnology // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2007. **53**, 2. P. 117–166.
<https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2007.04.001>
29. *Luis A.M., Neves M.C., Mendonca M.H., Monteiro O.C.* Influence of calcination parameters on the TiO_2 photocatalytic properties // *Materials Chemistry and Physics*, 2011. **125**, 1–2. P. 20–25. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.08.019>

30. Agarwala P., Makkar P., Sharma S., Garg R. The effect of heat treatment of TiO_2 nanoparticles on photovoltaic performance of fabricated DSSCs // *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2014. **23**, 10. P. 3703–3709. <https://doi.org/10.1007/s11665-014-1131-4>
31. Fattakhova-Rohlfing D., Zaleska A., Bein T. Three-Dimensional Titanium Dioxide // *Nanomaterials*, Chem. Rev., 2014. **114**. P. 9487–9558.
32. Chen L-H., Li X-Y., Deng Z., Hu Z-Y., Rooke J.C., Krief A., Yang X-Y., Su B-L. Hydrothermal and surfactant treatment to enhance the photocatalytic activity of hierarchically meso – macroporous titanias // *Catalysis Today*, 2013. **212**. P. 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.07.021>
33. Hung I-M., Wang Y., Huang C-F, Fan Y-S., Han Y-J, Peng H-W. Effects of templating surfactant concentrations on the mesostructure of ordered mesoporous anatase TiO_2 by an evaporation-induced self-assembly method // *Journal of the European Ceramic Society*, 2010. **30**, 10. P. 2065–2072. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.04.015>
34. Pal S., Laera A.M., Licciuli A., Catalano M., Taurino A. Biphasic TiO_2 Microspheres with Enhanced Photocatalytic Activity. // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014. **53**. P. 7931–7938.
35. Yang Y., Wang G., Deng Q., Ng D. H. L., Zhao H. Microwave-assisted fabrication of nanoparticulate TiO_2 microspheres for synergistic photocatalytic removal of Cr(VI) and methyl orange // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014. **6**. P. 3008–3015.
36. He Z., Que W. Surface scattering and reflecting: the effect on light absorption or photocatalytic activity of TiO_2 scattering microspheres // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013. **15**. P. 16768–16773.
37. Tian S., Yang H., Cui M., Shi R., Zhao H., Wang X., Wang X., Zhang L. Monodisperse rutile TiO_2 nanorod-based microspheres with various diameters: hydrothermal synthesis, formation mechanism and diameter- and crystallinity-dependent photocatalytic properties // *Appl. Phys. A.*, 2011. **104**. P. 149–158.
38. Liu B., Nakata K., Sakai M., Saito H., Ochiai T., Murakami T., Takagi K., Fujishima A. Hierarchical TiO_2 spherical nanostructures with tunable pore size, pore volume, and specific surface area: facile preparation and high-photocatalytic performance // *Catal. Sci. Technol.*, 2012. **2**. P. 1933–1939.
39. Cao L., Chen D., Wu W.-Q., Tan J. Z. Y., Caruso R. A. Monodisperse anatase titania microspheres with high-thermal stability and large pore size (80 nm) as efficient photocatalysts // *J. Mater. Chem. A.*, 2017. **5**. P. 3645–3654.
40. Deng A., Zhu Y. Synthesis of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$ and $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$ nanocomposite spheres with photocatalytic performance // *Research on Chemical Intermediates*, 2018. **44**. P. 4227–4243.
41. Строюк А.Л., Ермохина Н.И., Коржак А.В., Андриюшина Н.С., Козицкий А.В., Манорик П.А., Ильин В.Г., Пузий А.М., Сапсай В.И., Щербатюк Н.Н. Фотокаталитические и фотозлектрические характеристики мезопористых микросфер диоксида титана // *Теорет. и эксперим. химия*, 2015. **53**, 3. С. 176–184.
42. Feng Y., Li L., Ge M., Guo C., Wang J., Liu L. Improved Catalytic Capability of Mesoporous TiO_2 Microspheres and Photodecomposition of Toluene // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2010. **2**. P. 3134–3140.
43. Guo C., Ge M., Li L., Gao G., Feng Y., Wang Y. Directed Synthesis of Mesoporous TiO_2 Microspheres: Catalysts and Their Photocatalysis for Bisphenol A Degradation // *Environ. Sci. Technol.*, 2010. **44**. P. 419–425.
44. Xie J., Bian L., Yao L., Hao Y., Wei Y. Simple fabrication of mesoporous TiO_2 microspheres for photocatalytic degradation of pentachlorophenol // *Mater. Lett.*, 2013. **91**. P. 213–216.
45. Yanagishita T., Imaizumi M., Toshiaki K., Masuda H. TiO_2 Hollow Spheres with Nanoporous Structures Fabricated by Anodization of Ti Particles // *RSC Adv.*, 2015. **5**. P. 41830–41834.

46. Guo C., Xu J., Zhang Y., He Y. Hierarchical mesoporous TiO_2 microspheres for the enhanced photocatalytic oxidation of sulfonamides and their mechanism // *RSC Adv.*, 2012. 2. P. 4720–4727.
47. Naldoni A., Bianchi C.L., Pirola C., Suslick K.S. Porous TiO_2 microspheres with tunable properties for photocatalytic air purification // *Ultrason. Sonochem.*, 2013. 20. P. 445–451.
48. Fang B., Bonakdarpour A., Reilly K., Xing Y., Taghipour F., Wilkinson D. P. Large-Scale Synthesis of TiO_2 Microspheres with Hierarchical Nanostructure for Highly Efficient Photo Driven Reduction of CO_2 to CH_4 // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014. 6. P. 15488–15498.
49. Yuan, S., Sheng, Q., Zhang, J., Yamashita, H., and He D. Synthesis of thermally stable mesoporous TiO_2 and investigation of its photocatalytic activity // *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008. 110, (2–3). P. 501–507.
50. Siby C.P., Kumar S.R., Mukundan P., Warriar K. G. K. Structural Modifications and Associated Properties of Lanthanum Oxide Doped Sol–Gel Nanosized Titanium Oxide // *Chemistry of Materials*, 2002. 14, 7. P. 2876–2881. <https://doi.org/10.1021/cm010966p>
51. Zhang, W. and Pinnavaia, T.J. Rare Earth Stabilization of Mesoporous Alumina Molecular Sieves Assembled Through an NOIO Pathway // *Chemical Communication*, 1998. P. 1185–1186.
52. Liqiang J., Xiaojun S., Baifu X., Baiqi W., Weimin C., Honggang F. The preparation and characterization of La doped TiO_2 nanoparticles and their photocatalytic activity // *Journal of Solid State Chemistry*, 2004. 177, 10. P. 3375–3382.
53. Hanaor D.A.H., Sorrell C.C. Review of the anatase to rutile phase transformation // *Journal of Materials Science*, 2011. 46, 4. P. 855–874. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>
54. Milanović M., Nikolić L. M. Modification of TiO_2 nanoparticles through lanthanum doping and PEG templating // *Processing and Application of Ceramics*, 2014. 8, 4. P. 195–202. <https://doi.org/10.2298/PAC1404195M>
55. Rebecca E. Olsen, Calvin H. Bartholomew, Baiyu Huang, Brian F. Woodfield. Synthesis and characterization of pore and stabilized mesoporous anatase titanias // *Microporous and Mesoporous materials*, 2014. 184. P. 7–14.
56. Huang Yu, Cao Jun-Ji, Kang Fei, You Sheng-Jie, Chang Chia-Wei, Wang Ya-Fen. High Selectivity of Visible-Light-Driven La-doped TiO_2 Photocatalysts for NO Removal // *Aerosol and Air Quality Research*, 2017. 17. P. 2555–2565. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2017.08.0282>
57. Kefeng Xie, Qiangqiang Jia, Yizhe Wang, Wenxue Zhang and Jingcheng Xu. The Electronic Structure and Optical Properties of Anatase TiO_2 with Rare Earth Metal Dopants from First-Principles Calculations // *Materials*, 2018. 11. P. 179. <https://doi.org/10.3390/ma11020179>
58. Stroyuk O.L., Ermokhina N.I., Korzhak G.V., Andryushina N.S., Shvalagin V.V., Kozytskiy A.V., Manoryk P.A., Barakov R.Y., Kuchmiy S.Y., Shcherbatyuk M., Sapsay V.I., Puziy A.M. Photocatalytic and photoelectrochemical properties of hierarchical mesoporous TiO_2 microspheres produced using a crown template // *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chem.*, 2017. 334. P. 26–35. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.10.039>
59. Shvalagin V., Ermokhina N., Romanovska N., Barakov R., Manorik P., Sapsay V., Shcherbakov S., Poddubnaya O., Puziy A. Mesoporous TiO_2 microspheres with improved efficiency for photooxidation of volatile organic compounds // *Research on Chemical Intermediates*, 2019. 45, 8. P. 4133–4148. <https://dx.doi.org/10.1007/s11164-019-03896-z>
60. Ермохіна Н. І., Швалагин В. В., Романовська Н. І., Сидорова Н. А., Манорик П. А., Бараков Р. Ю., Щербатюк М. М., Климчук Д. О., Пузій А. М. Фотокаталитическая активность мезопористого диоксида титана,

- стабилизованного лантаном, при газо-фазном окислении этанолом // Теорет. и эксперим. химия, 2017. **53**, 6. С. 368–374.
61. Ermokhina N.I., Shvalagin V.V., Romanovska N.I., Manoryk P.A., Barakov R.Yu., Kompanets M.O., Sapsay V.I., Klymchuk D.O., Puziy A.M. Synthesis and characterization of different binary and ternary phasemixtures of mesoporous nanocrystalline titanium dioxide // SN Applied Sciences, 2021. **3**. P. 491. <https://link.springer.com/article/10.1007/s42452-021-04474-y>
62. Раевская А. Е. Коржак А. В. Строук А. Л., Кучмий С. Я. Фотокаталитическое выделение водорода из водно-спиртовых сред с участием мезопористого TiO_2 // Теорет. и эксперим. химия, 2009. **45**, 6. С. 331–335.
63. Ermokhina N.I., Nevinskiy V.A., Manarik P.A., Ilyin V.G., Novichenko V.N., Shcherbatuk M.M., Klymchuk D.O., Tsyba M.M., Puziy A.M. Synthesis and characterization of thermally stable large-pore mesoporous nanocrystalline anatase // Journal Solid State Chemistry, 2013. **200**. P. 90–98. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.12.034>
64. Korzhak A.V., Ermokhina N.I., Stroyuk A.L., Bukhtiyarov V.K., Raevskaya A.E., Litvin V.I., Kuchmий S.Y., Ilyin V.G., Manarik P.A. Photocatalytic hydrogen evolution over mesoporous TiO_2 /metal nanocomposites // J. Photochem. Photobiol. A. Chem., 2008. **198**, 2. P. 126–134. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.02.026>
65. Schneider J., Bahnemann D., Ye J., Puma, G. Li., Dionysiou D.D. Photocatalysis: fundamentals and perspectives. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2016. <https://doi.org/10.1039/9781782622338>
1. Nakata K., Fujishima A. TiO_2 photocatalysis: design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2012. **13**(3): 169–189. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>
2. 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. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012. **125**: 331–349. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>
3. Tong H., Ouyang S., Bi Y., Umezawa N., Oshikiri M., Ye J. Nanophotocatalytic materials: possibilities and challenges. *Advance Materials*. 2012. **24**(2): 229–251. <https://doi.org/10.1002/adma.201102752>
4. Fresno F., Portela R., Suárez S., Coronado J.M. Photocatalytic materials: recent achievements and near future trends. *Journal of Material Chemistry A*. 2014. **2**(9): 2863–2884. <https://doi.org/10.1039/C3TA13793G>
5. Wang Y., Sun C., Zhao X., Cui B., Zeng Z., Wang A., Liu G., Cui H. The application of nano- TiO_2 photo semiconductors in agriculture. *Nanoscale Research Letters*. 2016. **11**(1): 529. <http://dx.doi.org/10.1186/s11671-016-1721-1>
6. 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. <https://doi.org/10.1007/s10534-018-0078-6>
7. Noman M.T., Ashraf M.A., Ali A. Synthesis and applications of nano- TiO_2 : a review. *Environmental Science and Pollution Research*. 2019. **26**(4): 3262–3291. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3884-z>
8. Humayun M., Raziq F., Khan A., Luo W. Modification strategies of TiO_2 for potential applications in photocatalysis: a critical review. *Green Chemistry Letters and Reviews*. 2018. **11**(2): 86–102. <https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1440324>
9. Paul K.K., Giri P.K. Shape tailored TiO_2 nanostructures and their hybrids for advanced energy and environmental applications: a re-

REFERENCES

1. Nakata K., Fujishima A. TiO_2 photocatalysis: design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry*

- view. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2018. 19(1): 307–331.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2019.15778>
10. Dionysiou D.D., Puma G.Li., Ye J., Schneider J., Bahnemann D. Photocatalysis: applications. *Royal Society of Chemistry, Cambridge*. 2016.
<https://doi.org/10.1039/9781782627104>
11. Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M., Zhang J., Horiuchi Y., Anpo M., Bahnemann D.W. Understanding TiO_2 photocatalysis: mechanisms and materials. *Chemical Reviews*. 2014. 114(19): 9919–9986.
<https://doi.org/10.1021/cr5001892>
12. Anpo M., Kamat P.V. Environmentally benign photocatalysts. *Springer*, New York. 2010.
<https://doi.org/10.1007/978-0-387-48444-0>
13. Laura Cano-Casanova, Ana Amorós-Pérez, Maria Angeles Lillo-Ródenas and María del Carmen Román-Martínez. Effect of the preparation method (sol–gel or hydrothermal) and conditions on the TiO_2 properties and activity for propane oxidation. *Materials (Basel)*. 2018. 11(11): 2227.
<https://doi.org/10.3390/ma11112227>
14. Antonelli D.M., Ying J.Y. Synthesis of hexagonally packed mesoporous TiO_2 by a modified sol–gel method. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1995. 34(18): 2014–2017. <https://doi.org/10.1002/anie.199520141>
15. Ismail A.A., Bahnemann D.W. Mesoporous titania photocatalysts: preparation, characterization and reaction mechanisms. *Journal of Material Chemistry*. 2011. 21(32):11686.
<https://doi.org/10.1039/c1jm10407a>
16. Kumar A. Different methods used for the synthesis of TiO_2 based nanomaterials: a review. *American Journal of Nano Research and Application*. 2018. 6(1):1.
<https://doi.org/10.11648/j.nano.20180601.11>
17. Shayegan Z., Lee C-S., Haghighat F. TiO_2 photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase: a review. *Chemical Engineering Journal*. 2018. 334: 2408–2439.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.153>
18. Shen X., Tian B., Zhang J. Tailored preparation of titania with controllable phases of anatase and brookite by an alkalescent hydrothermal route. *Catalysis Today*. 2013. 201: 151–158.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.038>
19. Wu M., Lin G., Chen D., Wang G., He D., Feng S., Xu R. Solhydrothermal synthesis and hydrothermally structural evolution of nanocrystal titanium dioxide. *Chemistry of Materials*. 2002. 14(5): 1974–1980.
<https://doi.org/10.1021/cm0102739>
20. Yang X., Konishi H., Xu H., Wu M. Comparative Sol–hydro(solvo)thermal synthesis of TiO_2 nanocrystals. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2006. (11): 2229–2235.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200500855>
21. Wang C-C., Ying J.Y. Sol–gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals. *Chemistry of Materials*. 1999. 11(11): 3113–3120.
<https://doi.org/10.1021/cm990180f>
22. Castrejon-Sanchez V., Lopez R., Ramon-Gonzalez M., Enriquez-Perez A., Camacho-Lopez M., Villa-Sanchez G. Annealing control on the anatase/rutile ratio of nanostructured titanium dioxide obtained by sol–gel. *Crystals*. 2018. 9(1): 22.
<https://doi.org/10.3390/cryst9010022>
23. Bamne J., Sharma P.K., Haque F.Z. Effect of solvent mixing and calcination temperature on the growth of TiO_2 nanoparticle prepared via sol–gel method. *Materials Focus*. 2018. 7(2): 232–241.
<https://doi.org/10.1166/mat.2018.1502>
24. Luttrell T., Halpegamage S., Tao J., Kramer A., Sutter E., Batzill M. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? Model studies on epitaxial TiO_2 films. *Scientific Reports*. 2015. 4(1): 4043. <https://doi.org/10.1038/srep04043>
25. Sheikhejad-Bishe O., Zhao F., Rajabtabar-Darvishi A., Khodadad E., Mostofizadeh A., Huang Y. Influence of temperature and surfactant on the photocatalytic performance of TiO_2 Nanoparticles. *International Journal of*

- Electrochemical Science*. 2014. 9(8): 4230–4240.
26. Masolo E., Meloni M., Garroni S., Mulas G., Enzo S., Baro M., Rossinyol E., Rzeszutek A., Herrmann-Geppert I., Pilo M. Mesoporous titania powders: the role of precursors, ligand addition and calcination rate on their morphology, crystalline structure and photocatalytic activity. *Nanomaterials*. 2014. 4(3): 583–598. <https://doi.org/10.3390/nano4030583>
27. Yue Y., Gao Z. Synthesis of mesoporous TiO_2 with a crystalline framework. *Chemical Communications*. 2000. 18:1755–1756. <https://doi.org/10.1039/b004124f>
28. Byrappa K., Adschiri T. Hydrothermal technology for nanotechnology. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2007. 53(2): 117–166. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2007.04.001>
29. Luis A.M., Neves M.C., Mendonca M.H., Monteiro O.C. Influence of calcination parameters on the TiO_2 photocatalytic properties. *Materials Chemistry and Physics*. 2011. 125(1–2): 20–25. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.08.019>
30. Agarwala P., Makkar P., Sharma S., Garg R. The effect of heat treatment of TiO_2 nanoparticles on photovoltaic performance of fabricated DSSCs. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2014. 23(10): 3703–3709. <https://doi.org/10.1007/s11665-014-1131-4>
31. Fattakhova-Rohlfing D., Zaleska A., Bein T. Three-Dimensional Titanium Dioxide. *Nanomaterials, Chem. Rev.* 2014. 114: 9487–9558.
32. Chen L-H., Li X-Y., Deng Z., Hu Z-Y., Rooke J.C., Krief A., Yang X-Y., Su B-L. Hydrothermal and surfactant treatment to enhance the photocatalytic activity of hierarchically meso – macroporous titanias. *Catalysis Today*. 2013. 212: 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.07.021>
33. Hung I-M., Wang Y., Huang C-F., Fan Y-S., Han Y-J, Peng H-W. Effects of templating surfactant concentrations on the mesostructure of ordered mesoporous anatase TiO_2 by an evaporation-induced self-assembly method. *Journal of the European Ceramic Society*. 2010. 30(10): 2065–2072. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.04.015>
34. Pal S., Laera A.M., Licciuli A., Catalano M., Taurino A. Biphasic TiO_2 Microspheres with Enhanced Photocatalytic Activity. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. 53: 7931–7938.
35. Yang Y., Wang G., Deng Q., Ng D. H. L., Zhao H. Microwave-assisted fabrication of nanoparticulate TiO_2 microspheres for synergistic photocatalytic removal of Cr(VI) and methyl orange. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. 6: 3008–3015.
36. He Z., Que W., Surface scattering and reflecting: the effect on light absorption or photocatalytic activity of TiO_2 scattering microspheres. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. 15: 16768–16773.
37. Tian S., Yang H., Cui M., Shi R., Zhao H., Wang X., Wang X., Zhang L. Monodisperse rutile TiO_2 nanorod-based microspheres with various diameters: hydrothermal synthesis, formation mechanism and diameter- and crystallinity-dependent photocatalytic properties. *Appl. Phys. A*. 2011. 104: 149–158.
38. Liu B., Nakata K., Sakai M., Saito H., Ochiai T., Murakami T., Takagi K., Fujishima A. Hierarchical TiO_2 spherical nanostructures with tunable pore size, pore volume, and specific surface area: facile preparation and high-photocatalytic performance. *Catal. Sci. Technol.* 2012. 2: 1933–1939.
39. Cao L., Chen D., Wu W.-Q., Tan J. Z. Y., Caruso R. A. Monodisperse anatase titania microspheres with high-thermal stability and large pore size (80 nm) as efficient photocatalysts. *J. Mater. Chem. A*. 2017. 5: 3645–3654.
40. Deng A., Zhu Y. Synthesis of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$ and $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$ nanocomposite spheres with photocatalytic performance. *Research on Chemical Intermediates*. 2018. 44: 4227–4243.
41. Stroyuk A.L., Ermokhina N.I., Korzhak A.V., Andryushina N.S., Kozytskiy A.V., Manorik

- P.A., Ilyin V.G., Puziy A.M., Sapsai V.I., Shcherbatyuk N.N. Photocatalytic and photoelectrochemical characteristics of mesoporous titanium dioxide microspheres. *Theoret. and Experim. Chemistry*. 2015. 51(3): 183–190. <https://doi.org/10.1007/s11237-015-9414-x>
42. Feng Y., Li L., Ge M., Guo C., Wang J., Liu L. Improved Catalytic Capability of Mesoporous TiO₂ Microspheres and Photodecomposition of Toluene. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2010. 2: 3134–3140.
43. Guo C., Ge M., Li L., Gao G., Feng Y., Wang Y. Directed Synthesis of Mesoporous TiO₂ Microspheres: Catalysts and Their Photocatalysis for Bisphenol A Degradation. *Environ. Sci. Technol.* 2010. 44: 419–425.
44. Xie J., Bian L., Yao L., Hao Y., Wei Y. Simple fabrication of mesoporous TiO₂ microspheres for photocatalytic degradation of pentachlorophenol. *Mater. Lett.* 2013. 91: 213–216.
45. Yanagishita T., Imaizumi M., Toshiaki K., Masuda H. TiO₂ Hollow Spheres with Nanoporous Structures Fabricated by Anodization of Ti Particles. *RSC Adv*. 2015. 5: 41830–41834.
46. Guo C., Xu J., Zhang Y., He Y. Hierarchical mesoporous TiO₂ microspheres for the enhanced photocatalytic oxidation of sulfonamides and their mechanism. *RSC Adv*. 2012. 2: 4720–4727.
47. Naldoni A., Bianchi C.L., Pirola C., Suslick K.S. Porous TiO₂ microspheres with tunable properties for photocatalytic air purification. *Ultrason. Sonochem.* 2013. 20: 445–451.
48. Fang B., Bonakdarpour A., Reilly K., Xing Y., Taghipour F., Wilkinson D. P. Large-Scale Synthesis of TiO₂ Microspheres with Hierarchical Nanostructure for Highly Efficient Photo Driven Reduction of CO₂ to CH₄. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. 6: 15488–15498.
49. Yuan, S., Sheng, Q., Zhang, J., Yamashita, H., and He D. Synthesis of thermally stable mesoporous TiO₂ and investigation of its photocatalytic activity. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008. 110 (2–3): 501–507.
50. Sibin C.P., Kumar S.R., Mukundan P., Warriar K. G. K. Structural Modifications and Associated Properties of Lanthanum Oxide Doped Sol–Gel Nanosized Titanium Oxide // *Chemistry of Materials*. 2002, 14, (7): 2876–2881. <https://doi.org/10.1021/cm010966p>
51. Zhang, W. and Pinnavaia, T.J. Rare Earth Stabilization of Mesoporous Alumina Molecular Sieves Assembled Through an NOIO Pathway. *Chemical Communication*. 1998. 1185–1186.
52. Liqiang J., Xiaojun S., Baifu X., Baiqi W., Weimin C., Honggang F. The preparation and characterization of La doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity. *Journal of Solid State Chemistry*. 2004. 177(10): 3375–3382.
53. Hanaor D.A.H., Sorrell C.C. Review of the anatase to rutile phase transformation // *Journal of Materials Science*. 2011. 46(4): 855–874. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>
54. Milanović M., Nikolić L. M. Modification of TiO₂ nanoparticles through lanthanum doping and PEG templating // *Processing and Application of Ceramics*. 2014. 8(4): 195–202. <https://doi.org/10.2298/PAC1404195M>
55. Rebecca E. Olsen, Calvin H. Bartholomew, Baiyu Huang, Brian F. Woodfield. Synthesis and characterization of pore and stabilized mesoporous anatase titanias. *Microporous and Mesoporous materials*. 2014. 184: 7–14.
56. Huang Yu, Cao Jun-Ji, Kang Fei, You Sheng-Jie, Chang Chia-Wei, Wang Ya-Fen. High Selectivity of Visible-Light-Driven La-doped TiO₂ Photocatalysts for NO Removal. *Aerosol and Air Quality Research*. 2017. 17: 2555–2565. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2017.08.0282>
57. Kefeng Xie, Qiangqiang Jia, Yizhe Wang, Wenxue Zhang and Jingcheng Xu. The Electronic Structure and Optical Properties of Anatase TiO₂ with Rare Earth Metal Dopants from First-Principles Calculations. *Materials* – 2018. 11: 179. <https://doi.org/10.3390/ma11020179>
58. Stroyuk O.L., Ermokhina N.I., Korzhak G.V.,

- Andryushina N.S., Shvalagin V.V., Kozytskiy A.V., Manoryk P.A., Barakov R.Y., Kuchmiy S.Y., Shcherbatyuk M., Sapsay V.I., Puziy A.M. Photocatalytic and photoelectrochemical properties of hierarchical mesoporous TiO_2 microspheres produced using a crown template. *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chem.* 2017. 334: 26–35. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.10.039>
59. Shvalagin V., Ermokhina N., Romanovska N., Barakov R., Manorik P., Sapsay V., Shcherbakov S., Poddubnaya O., Puziy A. Mesoporous TiO_2 microspheres with improved efficiency for photooxidation of volatile organic compounds. *Research on Chemical Intermediates.* 2019. 45(8): 4133–4148. <https://dx.doi.org/10.1007/s11164-019-03896-z>
60. Ermokhina N.I., Shvalagin V.V., Romanovska N.I., Sydorova N.A., Manoryk P.A., Barakov R.Y., Shcherbatyuk M.M., Klymchuk D.O., Puziy A.M. Photocatalytic activity of mesoporous titanium dioxide stabilized with lanthanum in the gas-phase oxidation of ethanol. *Theoret. and Experim. Chemistry.* 2018. 53(6): 395–401. <https://doi.org/10.1007/s11237-018-9537-y>
61. Ermokhina N.I., Shvalagin V.V., Romanovska N.I., Manoryk P.A., Barakov R.Yu., Kompanets M.O., Sapsay V.I., Klymchuk D.O., Puziy A.M.. Synthesis and characterization of different binary and ternary phasemixtures of mesoporous nanocrystalline titanium dioxide. *SN Applied Sciences.* 2021. 3: 491. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04474-y>
62. Raevskaya A.E., Korzhak A.V., Stroyuk A.L., Kuchmii S.Ya. Photocatalytic production of hydrogen from water-alcohol media with the participation of mesoporous TiO_2 . *Theoret. and Experim. Chemistry.* 2009. 45(6): 343–348.
63. Ermokhina N.I., Nevinskiy V.A., Manorik P.A., Ilyin V.G., Novichenko V.N., Shcherbatyuk M.M., Klymchuk D.O., Tsyba M.M., Puziy A.M. Synthesis and characterization of thermally stable large-pore mesoporous nanocrystalline anatase. *Journal Solid State Chemistry.* 2013. 200: 90–98. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.12.034>
64. Korzhak A.V., Ermokhina N.I., Stroyuk A.L., Bukhtiyarov V.K., Raevskaya A.E., Litvin V.I., Kuchmiy S.Y., Ilyin V.G., Manorik P.A. Photocatalytic hydrogen evolution over mesoporous TiO_2 /metal nanocomposites. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 2008. 198 (2): 126–134. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.02.026>
65. Schneider J., Bahnemann D., Ye J., Puma G. Li., Dionysiou D.D. Photocatalysis: fundamentals and perspectives. *Royal Society of Chemistry, Cambridge.* 2016. <https://doi.org/10.1039/9781782622338>

Стаття надійшла 11.05.2022.