

МОДИФІКАЦІЯ ОКСИДНОЇ КОМПОЗИЦІЇ TiO_2/WO_3 ТА ЇЇ ВЛАСТИВОСТІ В ПРОЦЕСАХ ФОТОДЕСТРУКЦІЇ МЕДИЧНИХ ПРЕПАРАТІВ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Є. В. Заболотний, В. О. Зажигалов

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
вул. Олега Мудрака, 13, Київ 03164
e-mail: vazazh@ukr.net

Показано, що механохімічне (МХО) та сонохімічне (УЗО) оброблення суміші оксидів TiO_2 та WO_3 не впливають на її фазовий склад, однак призводять до зменшення розміру частинок оксидів. При цьому найбільший вплив спричиняє оброблення у воді та етанолі. Водночас спостерігаємо збільшення питомої поверхні композиту за аналогічного впливу середовища оброблення. Встановлено, що механохімічне та сонохімічне оброблення суміші TiO_2 та WO_3 збільшують її активність (константу швидкості реакції та ступінь деградації) в фотокаталітичних реакціях окислювальної деградації медпрепаратів: метронідазолу, анальгіну та новокаїну у водному середовищі. Показано, що фотокаталітична активність зразків $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ збільшується зі зменшенням значення ширини забороненої зони в результаті оброблення порівняно з вихідним оксидом TiO_2 . Водночас константа швидкості та ступінь деградації медпрепаратів зростають зі збільшенням питомої поверхні композиту, яке відбувається в результаті МХО та УЗО. Аналіз значень ефективної константи швидкості фотореакцій (константи швидкості віднесеної до вагової кількості оксиду TiO_2 та WO_3 в суміші) дозволив висловити припущення про наявність гетеросполучення в зазначеній системі, особливо після її МХО та УЗО, що визначає підвищення фотоактивності зразків у реакціях окислювальної фотодеградації медпрепаратів.

Ключові слова: оксидна композиція TiO_2/WO_3 , механохімія, сонохімія, фотокаталіз, деградація медпрепаратів.

ВСТУП. Розвиток медичної індустрії супроводжується збільшенням як кількості, так і номенклатури препаратів, включаючи антибіотики, що, своєю чергою, призводить до підвищення їхніх викидів у навколишнє середовище, в тому числі і у

водну акваторію. Окремо стоїть проблема утилізації медичних препаратів (МП), термін придатності яких закінчився, і вони потрапляють на сміттєзвалище, а звідти завдяки атмосферним опадам – у стічні води.

Серед різних методів нейтралізації (переведення в оксиди вуглецю) медичних препаратів та інших органічних сполук у водному середовищі одним із перспективних вважають фотокаталіз [1–3]. Найбільш популярними відомими фотокаталізаторами є оксиди титану та цинку [1–4], однак вони також мають свої недоліки, пов'язані інколи з недостатньо високою швидкістю процесу, великим проміжком часу досягнення 95–100 % ступеня деградації забруднювача та утворенням проміжних сполук, які можуть бути більш токсичними, ніж вихідні речовини. Тому існує значна кількість досліджень з модифікації цих двох оксидів оксидами чи сполуками інших металів або неметалів [4–12] та навіть введено такий термін як *гетеросполучення* (heterojunction) [11–17]. Ця операція в низці випадків [1, 3, 6–15] дозволяє підвищити ефективність дії фотокаталізаторів. Однак і при цьому виникає низка запитань, чи це підвищення активності, власне, пов'язано із впливом другого елемента (сполуки) та зміною фізико-хімічних властивостей, чи визначається зміною структурних параметрів, наприклад, питомої поверхні (при цьому не відомо, яка частина з неї доступна для опромінення); збільшення радіусу пор, що призводить до збільшення, власне, поверхні, яка доступна для опромінення, чи утворення нанорозмірних частинок, для яких характерним є проява квантово-розмірного ефекту [1–3].

Однією з цікавих сполук, які використовують як фотокаталізатор індивідуально, а також і в суміші з TiO_2 та ZnO , є оксид вольфраму WO_3 [3, 8, 9, 18–24], який, згідно з літературними даними, у сумішах дозволяє підвищити фотоактивність, хоча існу-

ють і протилежні дані [24, 25]. Відомо, що WO_3 має меншу ширину забороненої зони (2,8 eV) порівняно з TiO_2 (3,2 eV), (відповідно, і ZnO (3,2 eV) і при цьому енергія валентної зони та зони провідності має нижчий рівень, ніж у TiO_2 [8, 19]. Електрон валентної зони TiO_2 може бути легко переданий WO_3 та надалі переданий кисню, адсорбованому на TiO_2 , результатом чого є підвищення фотокаталітичної активності оксиду титану в процесах окислювальної деградації органічних сполук [23, 24, 26, 27]. Із цього приводу слід відмітити результати, наведені в [9], які показують, що константа швидкості фотодеградації та ступінь деградації метронідазолу при УВ-опроміненні для TiO_2/WO_3 -зразків займають проміжне значення між даними для TiO_2 та WO_3 . Вони більші, ніж для TiO_2 , але менші, ніж для WO_3 . Детально причини цього явища не обговорюються, окрім міркування, що введення WO_3 в TiO_2 збільшує швидкість розділення зарядів e^- та h^+ та зменшує імовірність їхньої рекомбінації.

У цій роботі було проведено дослідження властивостей TiO_2/WO_3 -зразків, при цьому, враховуючи позитивний вплив переходу до нанодисперсного стану [2–4, 11–12, 19, 28, 29], було реалізовано механохімічне та сонохімічне оброблення суміші, яка дозволяє одержати нанодисперсні частинки [11, 12, 30–34]. Досліджено фотокаталітичну активність цих зразків в реакціях окислювальної деструкції деяких медпрепаратів у водному середовищі.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Зразки TiO_2/WO_3 було синтезовано шляхом змішування TiO_2 (чда, анатаз) та WO_3 (чда). Після змішування оксидів при екві-

молекулярному співвідношенні їх ретельно перемішували в агатовій ступці.

Механохімічне оброблення (МХО) суміші оксидів проводили в планетарному кульовому млині Pullverisette-6 (Fritsch) при відношенні маси куль до маси суміші оксидів (BPR) 10:1 та кількості обертів млина 500 об/хв. протягом 1 години в середовищі повітря, води та етанолу. При обробленні було використано ємність (250 мл) та кулі ($d=5$ мм) з ZrO_2 . Оброблення проводили в режимі: 30 хв оброблення – 30 хв охолодження – 30 хв оброблення з реверсом – 30 хв охолодження.

Сонохімічне оброблення суміші оксидів (УЗО) реалізували в ультразвуковому генераторі Titan ultrasonic з робочою частотою 20 кГц та потужністю 80 Вт у середовищі води та етанолу протягом 30 хв. Після ультразвукового оброблення одержані суспензії було висушено в атмосфері повітря.

Рентгенофазовий аналіз зразків здійснювали на дифрактометрі D8 ADVANCE (Bruker) при $CuK\alpha$ -випромінненні з Ni -фільтром у відбитому пучку і геометрії фокусування за Бреґом – Брентано. Сканування проводили при $2\Theta = 10-90^\circ$ із кроком сканування $0,05^\circ$. Середній розмір кристалітів (L) розраховували за рівнянням Дебая – Шеррера.

Дослідження морфології поверхні зразків скануючою електронною мікроскопією (SEM) було проведено з використанням електронного мікроскопу Tescan Vega3 LMU, який оснащений двома детекторами SEI (режим «вторинних електронів») та BSE (режим «відбитих вторинних електронів»).

Оптичні властивості зразків досліджено на спектрофотометрі Perkin-Elmer Lambda Bio 35 UV-Vis з інтегруючою сфе-

рою Labsphere RSA-PR-20 у діапазоні довжин хвиль 190–1100 нм. Край поглинання визначали екстраполяцією спрямованої ділянки краю смуги поглинання до вісі абсцис у координатах $\alpha^{1/r}=f(h\nu)$ (де α – коефіцієнт поглинання матеріалу, $h\nu$ – енергія, $1/r$ – позначає природу переходу). Цей метод дозволяє визначити ШЗЗ із точністю $\pm 0,02$ еВ. При цьому кожний зразок знімали декілька разів, ретельно перемішуючи. Відносна похибка в цих вимірюваннях складала 0,01 еВ.

Спектри поглинання було одержано із відповідних спектрів відбиття за формулою Кубелки – Мунка (1):

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R/R_\infty)^2}{2(R/R_\infty)} = \alpha/S, \quad (1)$$

Визначення фотокаталітичної активності досліджуваних порошків проводили у скляному фотокаталітичному реакторі власного виробництва. Як джерело випромінювання використано ртутну лампу високого тиску (Optima) потужністю 125 Вт, яка випромінює лише в УФ-частині спектра ($\lambda=365$ нм).

Фотокаталітичну окислювальну деградацію медпрепаратів (рис. 1) у воді за присутності досліджуваних зразків каталізаторів проводили (до 5 годин) у скляному реакторі за кімнатної температури. Під час випромінювання розчини інтенсивно перемішували за допомогою електромагнітної мішалки для встановлення адсорбційної рівноваги (1 год.) у системі фотокаталізатор/сорбат. Реакційні суспензії було приготовано шляхом додавання фотокаталізатора (0,5 г/л) до 300 мл розчину метронідазолу (15 мг/л), анальгіну (25 мг/л)

або новокаїну (12,5 мг/л). Для контролю за ходом процесу спектри поглинання відібраних проб реєстрували через кожну годину. Фотокаталізатори відокремлювали від розчину за допомогою центрифуги чи простим відстоюванням, а одержані розчини аналізували на спектрометрі UV-2450 Shimadzu. Ефективність реакції оцінено за зміною максимуму оптичної густини розчину діючої речовини – метронідазолу ($\lambda=320$ нм), анальгін ($\lambda=240$ нм) та новокаїну ($\lambda=260$ нм). З одержаних даних було розраховано константу швидкості деградації (k_d) псевдопершого порядку, яку було

визначено для кожного досліджуваного каталізатора з кривих залежності $\ln D/D_0$ від часу за формулою (2):

$$k_d = \ln(D/D_0)/\Delta t, \quad (2)$$

де D_0 і D – оптичні густини вихідного розчину та після його опромінення за певний проміжок часу Δt .

Ступінь фотокаталітичної деградації (G) контролювали за зміною його концентрації за певної довжини хвилі згідно з формулою (3):

$$G = \frac{D_0 - D}{D_0} \times 100 \%, \quad (3)$$

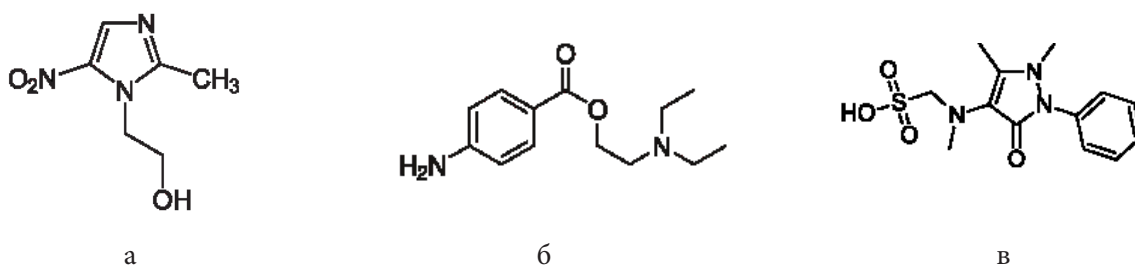


Рис. 1. Медпрепарати: а – метронідазол, б – новокаїн, в – анальгін
Fig. 1. Drugs: a – metronidazole, b – analgine, c – novocaine.

У таблиці 1 наведено дані з фотокаталітичної деградації медпрепаратів: метронідазолу, новокаїну та анальгін на синтезованих зразках при УФ-опроміненні. Як можна пересвідчитися, активність зразків у процесі фотокаталітичної деградації (константа швидкості та ступінь деградації) змінюється залежно від природи реагенту: найбільш високі показники спостерігаємо для метронідазолу, а найменші – для новокаїну. Якщо найбільша швидкість деградації метронідазолу може бути пов'язана з відсутністю в його структурі шестичленного кільця, то значно складні-

ше пояснити різницю між новокаїном та анальгіном.

Як можна побачити з даних табл. 1, оксид вольфраму є дещо активнішим фотокаталізатором, ніж оксид титану в усіх трьох реакціях. Активність суміші двох оксидів знаходиться на рівні активності TiO_2 . Водночас можна зазначити, що механохімічне та ультразвукове оброблення суттєвим чином впливає на фотоактивність зразків у досліджених процесах, при цьому найменшим чином МХО суміші в повітрі (хоча деяке підвищення показників порівняно з вихідною сумішшю все ж таки спостерігає-

мо), але в обох випадках оброблення у воді та етанолі різко підвищують як константу швидкості фотопроцесу, так і ступінь перетворення реагентів.

Для визначення причин такої зміни в фотокаталітичних властивостях зразків нами було проведено дослідження їхніх деяких фізико-хімічних характеристик. Одержані дані представлено в табл. 2 та на рис. 2.

Дані РФА показують, що рефлекси вихідних оксидів відповідають наявності в них кристалічних фаз: анатаз TiO_2 (JCPDS 21-1272) та моноклінна WO_3 (JCPDS 024-0747). Для вихідної суміші оксидів зафіксовано наявність всіх рефлексів обох фаз вихідних оксидів, при зниженні інтенсивності рефлексів, що пояснюється зменшенням кількості кожного оксиду при утворенні їхньої суміші та узгоджується з літературними даними для подібних зразків, синтезова-

них іншими методами [35–39]. МХО суміші оксидів призводить до змін у дифрактограмі: а) нові рефлекси, які б свідчили про зміну фазового складу оксидів, як це було відмічено, наприклад, у [20], чи формування складної сполуки – відсутні; б) незалежно від середовища оброблення відбувається зменшення інтенсивності рефлексів оксидів, при цьому спостерігається деяке їхнє поширення, яке свідчить про зменшення розміру кристалітів вихідних оксидів; в) максимальне поширення відмічається при обробленні у воді та етанолі. Зміни в розмірі кристалітів оксидів при цьому обробленні демонструють результати розрахунку розміру частинок, наведені в табл. 2. УЗО у воді та етанолі призводить до аналогічних змін і, власне, до зменшення інтенсивності та поширення рефлексів обох оксидів, що відбивається і на розмірі кристалітів (табл. 2).

Табл. 1

Фотокаталітичні властивості зразків в окислювальній деградації медичних препаратів*

Table 1.

Photocatalytic properties of the samples in oxidative degradation of the drugs*.

Зразок	Метронідазол		Анальгін		Новокаїн	
	k 10 ²	G, %	k 10 ²	G, %	k 10 ²	G, %
TiO_2	1,6	52	1,0	24	0,6	14
WO_3	2,1	61	1,4	32	0,8	22
TiO_2/WO_3 – вихідний	1,5	59	0,9	25	0,7	18
TiO_2/WO_3 – МХО, повітря	1,7	61	1,3	33	Н.в.	Н.в.
TiO_2/WO_3 – МХО, вода	2,8	80	1,9	43	1,2	25
TiO_2/WO_3 – МХО, етанол	3,0	89	2,1	47	1,3	38
TiO_2/WO_3 – УЗО, вода	2,8	79	2,2	57	1,2	31
TiO_2/WO_3 – УЗО, етанол	3,3	92	2,4	60	1,3	42

*k – константа швидкості реакції, хв^{-1} , G – ступінь перетворення препарату за 3 год, Н. в. – не визначено

Табл. 2

Деякі фізико-хімічні характеристики синтезованих зразків*

Table 2.

Some physical-chemical properties of the synthesized samples*.

Зразок	L, нм		S, м ² /г	R, нм	E _g , еВ
	TiO ₂	WO ₃			
TiO ₂	90	–	9	27	3,18
WO ₃	–	52	12	28	2,82
TiO ₂ /WO ₃ – вихідний	89	48	10	24	3,16
TiO ₂ /WO ₃ – МХО, повітря	48	45	13	15	3,12
TiO ₂ /WO ₃ – МХО, вода	31	15	17	10	3,02
TiO ₂ /WO ₃ – МХО, етанол	28	12	20	9	3,00
TiO ₂ /WO ₃ – УЗО, вода	34	15	17	10	3,00
TiO ₂ /WO ₃ – УЗО, етанол	27	12	22	8	2,95

* L – розмір кристалітів, S – питома поверхня, R – середній радіус пор, E_g – ширина забороненої зони

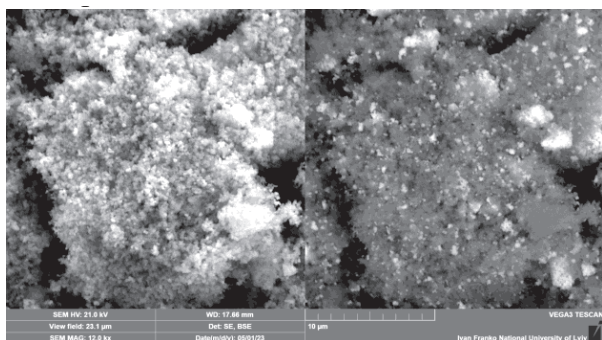
Зміни в розмірі частинок оксидів показують також дані дослідження зразків методом СЕМ, які представлено на рис. 2. Як можна побачити з рис. 2, а, на поверхні суміші оксидів присутні достатньо значні за розмірами агломерати та більш дрібні частинки, які відсвічуються білим кольором. Останні належать до WO₃, а більш значні агломерати – до TiO₂, що, власне, узгоджується з літературним даними [37–40]. МХО суміші оксидів на повітрі призводить до зменшення агломератів TiO₂ та незначної зміни розмірів WO₃ (рис. 2, б, табл. 2). МХО суміші у воді та етанолі призводить до значно більшого зменшення розмірів частинок обох оксидів та їхнього гомогенного перемішування (рис. 2, в, г та табл. 2). УЗО суміші оксидів у воді та етанолі призводить до практично таких самих змін розміру частинок та їхньої гомогенізації, як і МХО

(рис. 2, д, е та табл. 2). Можна відмітити, що ці результати значною мірою збігаються з даними [36, 39, 41], одержаними за сонохімічного синтезу зразків із суміші оксидів.

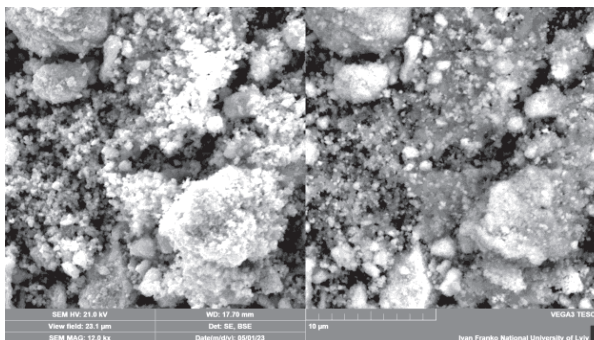
Зміни в розмірі частинок оксидів у результаті оброблення їхньої суміші відбиваються також на значеннях питомої поверхні та середнього діаметру пор (табл. 2). Питома поверхня вихідної суміші займає проміжне значення між даними, характерними для вихідних оксидів, що не є дивним та відповідає літературним даним [36–39, 41]. Як можна побачити з даних табл. 2, після МХО та УЗО питома поверхня зразків збільшується, а радіус пор – зменшується в результаті оброблення, що також відповідає загальній тенденції їхніх змін за цих оброблень [11, 30–32, 42]. Найбільше зростання значення питомої поверхні зразків та зменшення розміру пор спосте-

рігаємо при МХО у воді, етанолі та УЗО. Такі зміни достатньо добре корелюють зі змінами в розмірах частинок суміші при її обробленні та можуть бути пов'язані з тим,

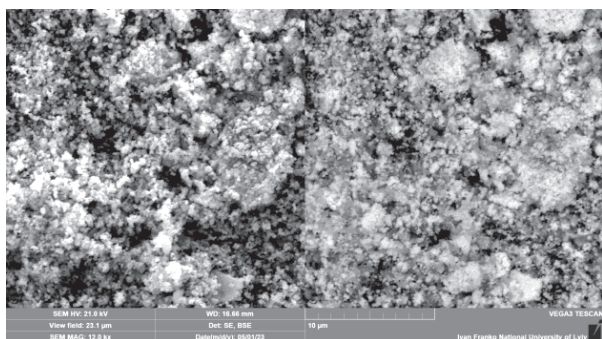
що руйнування кристалітів відбувається у порах із найбільшим діаметром та зменшенням розміру їхніх частинок, що було показано вище.



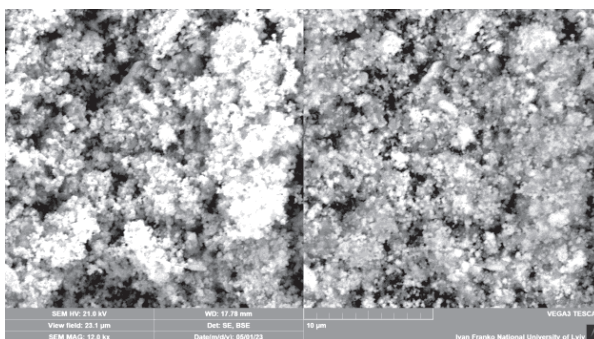
а



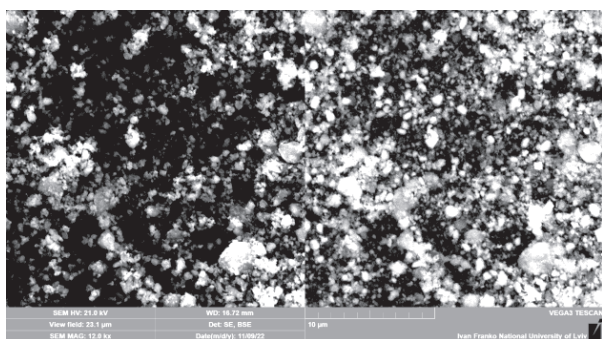
б



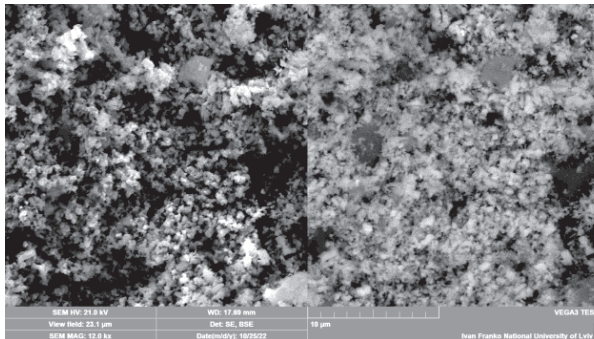
в



г



д



е

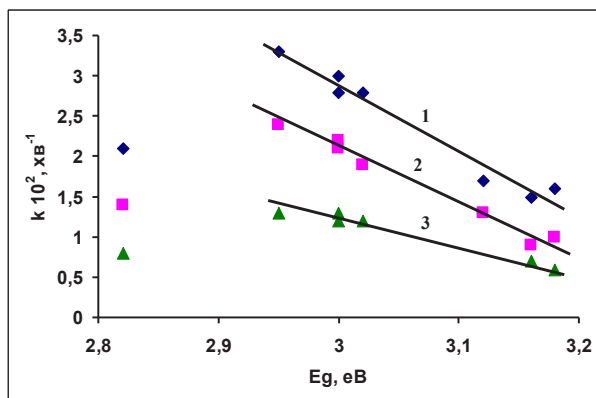
Рис. 2. СЕМ-мікрофотографії поверхні зразків TiO_2/WO_3 : а – вихідний, б – МХО на повітрі, в – МХО у воді, г – МХО в етанолі, д – УЗО у воді, е – УЗО в етанолі [зліва фото в режимі вторинного електронного випромінювання (SEI), справа – в режимі пружно відбитих електронів (BSE)]

Fig. 2. SEM microphotos of TiO_2/WO_3 samples surface: а – initial, б – MChT in air, в – MChT in water, д – MChT in ethanol, е – UST in water, ф – UST in ethanol [left – photos in second electron emission (SEI), right – photos in back scattering electron emission (BSE)].

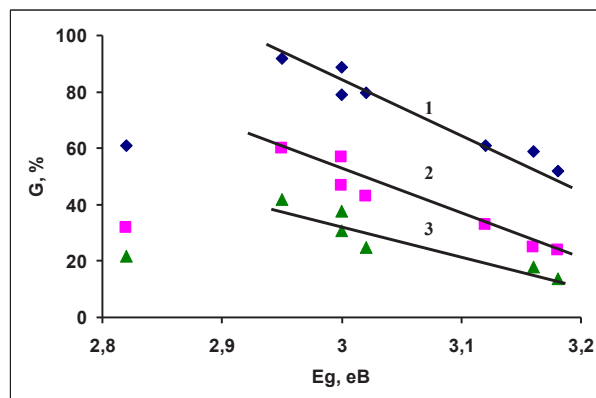
Визначення значення ширини забороненої зони (табл. 2) показує, що МХО та УЗО суміші призводять до зменшення її величини порівняно з TiO_2 , але не досягають значення, характерного для WO_3 , що загалом характерно для цієї композиції за наявності щільного контакту між частинками оксидів [36–39] та утворення можливості переходу електронів зони провідності TiO_2 в зону провідності WO_3 [8, 21, 40, 41, 43].

Співставлення даних із фотокаталітичної активності зразків в реакції окислю-

вальної фотодеградації медпрепаратів зі значенням ширини забороненої зони представлено на рис. 3 а, б. Як можна побачити, константа швидкості реакції, як і значення досягнутого ступеня перетворення реагенту для всіх медпрепаратів збільшуються зі зменшенням ширини забороненої зони зразків, що взагалі-то є характерним для фотокаталізу [1–3]. Винятком є зразок WO_3 , для якого за найменшого значення E_g спостерігаємо не дуже високу активність у цих процесах.



а



б

Рис. 3. Залежність константи швидкості деградації медпрепаратів (а) та ступеня їхнього перетворення (б) від ширини забороненої зони: 1 – метронідазол, 2 – анальгін, 3 – новокаїн

Fig. 3. Dependence of rate constant drugs degradation (a) and degree of their transformation (b) from bang gap of the samples: 1 – metronidazole, 2 – analgine, 3 – novocaine.

З іншого боку, дані, які представлено на рис. 4 а, б, показують, що константа швидкості реакції деградації досліджених медпрепаратів та ступінь їхнього перетворення збільшуються зі збільшенням значення питомої поверхні зразків, яке відбувається в результаті оброблення суміші оксидів обома методами. При цьому зразок WO_3

також вкладається в загальну кореляцію. Принципово ця залежність не є чимось новим, бо зрозуміло, що збільшення питомої поверхні зразків призводить до збільшення тієї частини поверхні, яка підпадає під дію опромінення і таким чином збільшується кількість центрів, які активують фотопроцес.

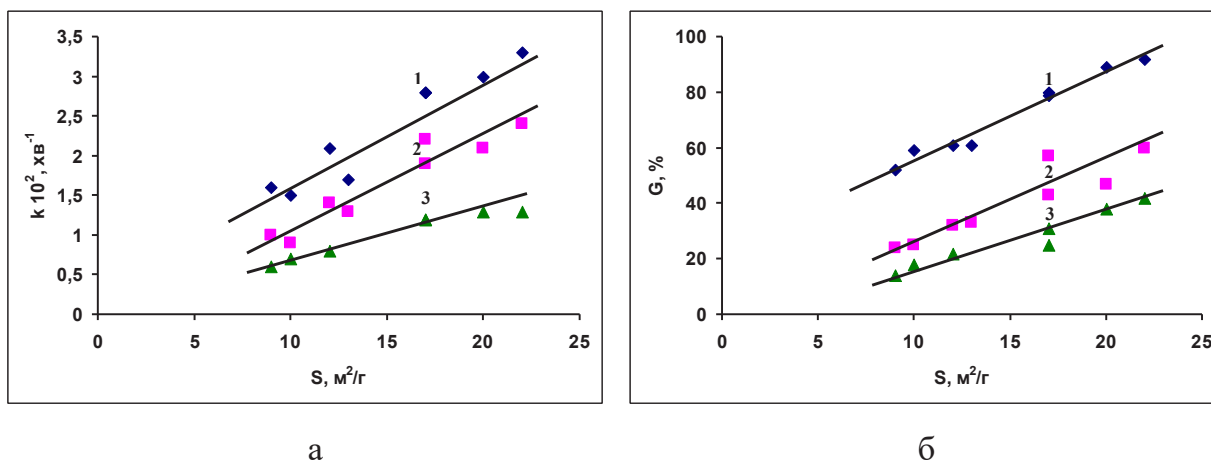


Рис. 4. Залежність константи швидкості деградації медпрепаратів (а) та ступеня їхнього перетворення (б) від значення питомої поверхні зразків: 1 – метронідазол, 2 – анальгін, 3 – новокаїн

Fig. 4. Dependence of rate constant drugs degradation (a) and degree of their transformation (b) from specific surface area of the samples: 1 – metronidazole, 2 – analgin, 3 – novocaine.

Табл. 3

Залежність ефективної константи швидкості окислювальної деградації медпрепаратів від використаного фотокаталізатора

Table 3.

The dependence of effective rate constant of the drugs oxidative degradation from used photocatalyst.

Зразок	Ефективна константа швидкості реакції окислювальної деградації медпрепаратів, $k_{\text{ef}} \cdot 10^2$, h^{-1}					
	метронідазол		анальгін		новокаїн	
	k_{TiO_2}	k_{WO_3}	k_{TiO_2}	k_{WO_3}	k_{TiO_2}	k_{WO_3}
TiO_2	1,6	–	1,0	–	0,6	–
WO_3	–	2,1	–	1,4	–	0,8
TiO_2/WO_3 – вихідний	5,9	2,0	3,5	1,2	2,8	0,9
TiO_2/WO_3 – МХО, повітря	6,6	2,3	5,0	1,8	Н. в.	Н. в.
TiO_2/WO_3 – МХО, вода	10,9	3,8	7,4	2,6	4,7	1,6
TiO_2/WO_3 – МХО, етанол	11,7	3,9	8,2	2,7	5,0	1,8
TiO_2/WO_3 – УЗО, вода	10,9	3,8	7,4	2,6	4,7	1,6
TiO_2/WO_3 – УЗО, етанол	12,8	4,4	9,3	3,2	5,0	1,8

У праці [44] було показано, що для сумішей ZnO та TiO_2 з фотокаталітично інертними оксидами (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO) константа швидкості деградації метронідазолу зменшується та висловлено думку, що це пов'язано зі зменшенням кількості фотоактивного компонента (його розбавленням) при утворенні суміші. Було введено поняття «ефективної константи швидкості – k_{ef} », тобто константи, віднесеної до вагової кількості активного компонента та показано, що, власне, її значення залишається постійним незалежно від природи введеної інертної домішки. У зв'язку з тим, що WO_3 не є фотокаталітично інертним, було цікаво дослідити, як у цьому випадку відбувається зміна цього параметра, тому нами було проведено розрахунки ефективної константи швидкості деградації медпрепаратів на вміст у суміші кожного з оксидів (k_{TiO_2} , k_{WO_3}). Результати цього розрахунку представлено в табл. 3.

Як можна побачити з даних табл. 3, ефективна константа швидкості віднесена до кількості WO_3 при утворенні суміші оксидів та її МХО у повітрі залишається практично постійною і лише після МХО у воді і етанолі та УЗО, коли спостерігаємо суттєве зменшення розміру частинок – зростає в два рази. Іншу картину спостерігаємо для ефективної константи, віднесеної до кількості TiO_2 в суміші. У цьому випадку, навіть при утворенні початкової суміші, спостерігаємо збільшення k_{ef} більш, ніж втричі, а подальше оброблення (МХО та УЗО) супроводжується її збільшенням ще вдвічі. Можна зауважити, що значення k_{ef} для TiO_2 порівняно з вихідним оксидом TiO_2 збільшуються практично на порядок величини. Таким чином, можна припустити,

що введення WO_3 в TiO_2 суттєво впливає на фотокаталітичні властивості останнього, особливо у випадку оброблення суміші оксидів, яка призводить до наноподрібнення оксидів та утворення щільного контакту між ними і так званого «гетеросполучення», а за рахунок цього полегшується трансфер електрона від TiO_2 до адсорбованого кисню [23, 24, 26, 27], який і активує процес деградації медпрепаратів.

ВИСНОВКИ. Показано, що механохімічне та сонохімічне оброблення суміші оксидів TiO_2 та WO_3 не впливає на її фазовий склад, однак призводить до зменшення розміру частинок оксидів, при цьому найбільший вплив спричиняє оброблення у воді та етанолі. Водночас спостерігаємо збільшення питомої поверхні композиту за такого самого впливу середовища оброблення.

Встановлено, що механохімічне та сонохімічне оброблення суміші TiO_2 та WO_3 збільшують її активність (константу швидкості реакції та ступінь деградації) у фотокаталітичних реакціях окислювальної деградації медпрепаратів: метронідазолу, анальгіну та новокаїну у водному середовищі.

Фотокаталітична активність зразків TiO_2 - WO_3 збільшується зі зменшенням значення ширини забороненої зони в результаті оброблення порівняно з вихідними оксидами. Водночас константа швидкості та ступінь деградації медпрепаратів зростають зі збільшенням питомої поверхні композиту, яке відбувається в результаті МХО та УЗО.

Аналіз значень ефективної константи швидкості фотореакцій (константи швидкості віднесеної до вагової кількості оксиду

TiO₂ та WO₃ в суміші) дозволив висловити припущення про наявність гетеросполучення в зазначеній системі, особливо після її МХО та УЗО, що визначає підвищення фотоактивності зразків у реакціях окислювальної фотодеградації медпрепаратів.



Роботу виконано в межах держбюджетних тем «Розвиток альтернативних методів одержання нанорозмірних оксидних каталізаторів і композитів на основі Mo, Ti, Zr, Nb та Sn», державний реєстраційний номер 0118U003420 та «Нанодисперсні складні оксидні каталізатори та композити: синтез та їхнє застосування в екологічному та продуктивному каталізі», державний реєстраційний номер 0123U100427.

MODIFICATION OF OXIDE COMPOSITION TiO₂/WO₃ AND ITS PROPERTIES IN PROCESSES OF PHOTODEGRADATION DRUGS IN WATER MEDIUM.

E.V. Zabolotnii, V.O. Zazhigalov

*Institute of Sorption and Problems
of Endoecology NAS Ukraine,
13 Oleg Mudrak str., 03164 Kyiv, Ukraine
e-mail: vazazh@ukr.net*

The influence of mechanochemical (MChT) and sonochemical (UST) treatments of TiO₂ and WO₃ oxide mixture (molar ratio 1:1) on its properties was studied. By XRD method it was shown that both treatments have not influence on phase composition of the mixture, the reflexes of initial oxides were observed only, but the treatment leads to the change of intensity

of the reflexes and their widths. The calculations from XRD data and SEM results of the samples investigations show that both treatments led to a decrease of the particles sizes of both oxides. The influence of the treatment medium nature (air, water, ethanol) on the dimensions of the formed particles was shown. The maximal decrease of the particles sizes was observed at MChT and UST in water and ethanol which god accordance XTD and SEM data confirmed. The particles sizes decrease accompanied by an increase of the samples specific surface area. The photocatalytic properties of TiO₂/WO₃ samples in the reactions of drugs (metronidazole, analgine, novocaine) decomposition in water solution were studied. It was established that activity of the samples (rate constant and degree of drug decomposition) dependences from drug nature and changes in next order: metronidazole > analgine > novocaine. The treatment of the sample TiO₂/WO₃ permits to an increase its activity in all studied drugs photodecomposition in comparison with initial mixture and individual oxides. The highest activity was observed for the samples after their MChT and UST in ethanol medium. It was established that for all studied drugs the rate constant and degree of drug decomposition increase with a decrease of band gap value of sample in comparison with initial TiO₂ which proceeds in result of MChT and UST treatments. Simultaneously it was shown that between the values of rate constant and degree of drug decomposition and specific surface of the samples the god correlation observed for all drugs: an increase of activity with specific surface area increase, last proceeds as result of samples treatment. The values of effective rate constant (rate constant determined to weight quantity of TiO₂ or WO₃ oxide in mixture) were

analyzed. An essential increase of effective rate constant determined to quantity of TiO_2 in mixture (practically in ten times) after mixture oxides treatment was established. It has been suggested that the presence of heterojunction in this system after its treatment determines an increase of photoactivity of the sample in the grugs decomposition in water solution.

Key words: oxide composition TiO_2/WO_3 , mechanochemistry, sonochemistry, photocatalysis, drugs degradation.

ЛІТЕРАТУРА

1. Kaneko M., Okura I. Photocatalysis: science and technology. Heidelberg: Springer, 2002. 356 p.
2. Kandavelu V., Kastien H., Thampi K.R. Photocatalytic degradation of isothiazolin-3-ones in water and emulsion paints containing nanocrystalline TiO_2 and ZnO catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* 2004. **48** (2). P. 101–111
3. Крюков А. И., Строюк А. Л., Кучмий С. Я., Походенко В. Д. Нанофотокатализ. Київ: Академперіодика, 2013. 617 с.
4. Ayanda O. S., Adeleye B.O., Aremu O.H, Ojobola F.B., Lawal O.S., Amodu O.S. Oke-tayo O.O., Klink M.J., Nelana S.M. Photocatalytic degradation of metronidazole using zinc oxide nanoparticles supported on acha waste. *Indones. J. Chem.* 2023. **23** (1). P. 158–169.
5. Giocondi J.L., Rohrer G.S. The influence of the dipolar field effect on the photochemical reactivity of $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ and BaTiO_3 microcrystals. *Top. Catal.* 2008. **49** (1). P. 18–23.
6. Ding C., Fu K., Pan Y., Liu J., Deng H., Shi J. Comparison of Ag and AgI-modified ZnO as heterogeneous photocatalysts for simulated sunlight driven photodegradation of metronidazole. *Catalysts*. 2020. **10** (9). 1097–1122.
7. Kubiak A. Comparative study of $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ photocatalysts synthesized by conventional and microwave methods for metronidazole removal. *Sci. Rep.* 2023; **13**. Article N 12075.
8. Daghrir R., Drogui P., Robert D. Modified TiO_2 for environmental photocatalytic applications : A review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. **52** (10). P. 3581–3599.
9. Stando K., Kasprzyk P., Felis E., Bajkacz S. Heterogeneous photocatalysis of metronidazole in aquatic samples. *Molecules*. 2021. **26** (24). Article N 7612.
10. Shokri M., Jodat A., Modirshahla N., Rehna-jady M.A. Photocatalytic degradation of clo-ramphenicol in an aqueous suspension of silver-doped TiO_2 nanoparticles. *Envir. Techn.* 2013. **34** (9). 1161–1166.
11. Zazhigalov V.O., Sachuk O.V., Kiziun O.V., Di-yuk O.A., Bacherikova I.V. Mechanochemical and sonochemical obtaining of nanosized oxides materials and catalysts: A review. *Theor. Exper. Chem.* 2024. **59** (6). P. 377–396.
12. Sachuk O.V., Zazhigalov V.A., 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 prometrine decomposition. *Theor. Experim. Chem.* 2022. **58** (3). P. 190–197.
13. He Y., Yang Z., Yu J., Xu D., Liu C., Pan Y., Macyk W., Xu P. Selective conversion of CO_2 to CH_4 enhanced by $\text{WO}_3/\text{In}_2\text{O}_3$ S-scheme heterojunction photocatalysts with efficient CO_2 activation. *J. Mater. Chem. A*. 2023. **11** (27). 14860–14869.
14. Couto-Pessanha E., Paiva V.M., Mori T.J.A., Soler L., Canabarro B., Jardim P., D'Elia E., Liorca J., Marincovic B.A. Mechanochemical approach towards optimized Ni-spin configuration in NiO/TiO_2 heterojunction with enhanced solar-driven H_2 photoproduction. *Int. J. Hydrog. Energy*. 2024. **80**. P. 528–541.
15. Liu C., Zhu X., Wang L., Feng C., Rong J., Li Z., Xu S. Construction of $\text{NiTiO}_3/\text{gC}_3\text{N}_4$ heterojunction with preferable photocatalytic

- performance for tetracycline degradation. *J. Solid State Chem.* 2024. **339**. Article N 124953.
16. Gu X., Li C., Jiang H., Li C., Hu Y. Synthesis of Z-scheme amorphous WO_3 -loaded TiO_2 photocatalyst for enhanced photocatalytic degradation of dichloromethane: Internal electric field and mechanism exploration. *J. Environ. Chem. Eng.* 2024. **12** (5). Article N 113827.
17. Jiang J., Zhao S., Zhang C., Chen F., Song Y., Tang Y. Construction of S-scheme heterojunction of $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{O}_4$ with significantly enhanced visible-light-driven activity for degradation of tetracycline. *J. Environm. Chem. Eng.* 2023. **11** (5). Article N 110685.
18. Ren G., Gao Y., Yin J., Xing A., Liu H. Synthesis of high-activity TiO_2/WO_3 photocatalyst via environmentally friendly and microwave assisted hydrothermal process. *J. Chem. Soc. Pakistan.* 2011. **33** (5). P. 666–670.
19. Gupta S.M., Tripathi M. A review of TiO_2 nanoparticles. *Chin. Sci. Bull.* 2011. **56** (16). 1639–1657.
20. Youssef A.B., Laamari M., Bousselmi L. TiO_2 and WO_3/TiO_2 thin films for photocatalytic waster water treatment. *Int. J. Environm. Waste Manag.* 2019. **24** (2). P. 151–160.
21. Prabhu S., Nithya A., Chandra Mohan S., Jothivenkatachalam K. Synthesis, surface acidity and photocatalytic activity of WO_3/TiO_2 nanocomposites. An overview. *Mater. Sci. Forum.* 2014. **781**. P. 63–78.
22. Lin C.F., Wu C.H., Onn Z.N., Degradation of 4-chlorophenol in TiO_2 , WO_3 , SnO_2 , TiO_2/WO_3 , $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ systems. *J. Hazard. Mater.* 2008. **154** (17). P. 1033–1039.
23. Tae Kwon Y., Yong Song K., In Lee W., Jin Coi G., Rag Do Y. Photocatalytic behavior of WO_3 -loaded TiO_2 in an oxidation reaction. *J. Catal.* 2000. **191** (1). P. 192–199.
24. Do Y.R., Lee W., Dwight K., Wold A. The effect of WO_3 the photocatalytic activity of TiO_2 . *J. Solid State Chem.* 1994. **108** (1). P. 198–201.
25. Tada H., Kukubu A., Iwasaki M., Ito S. Deactivation of TiO_2 photocatalyst by coupling with WO_3 and electrochemically assisted high photocatalytic activity of WO_3 . *Langmuir.* 2004. **20** (11). 4665–4670.
26. Keller V., Bernhard P., Garin F. Photocatalytic oxidation of butyl acetate in vapor phase on TiO_2 , Pt/TiO_2 , and WO_3/TiO_2 catalysts. *J. Catal.* 2003. **215**. P. 129–138.
27. Papp J., Soled S., Dwight K., Wold A. Surface acidity and photocatalytic activity of TiO_2 , WO_3/TiO_2 and $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ photocatalysts. *Chem. Mater.* 1994. **6** (4). P. 496–500.
28. Okhovat N., Hashemi M., Golpayegani A.A. Photocatalytic decomposition of metronidazole in aqueous solutions using titanium dioxide nanoparticles. *J. Mater. Environ.* 2015. **6** (3). P. 792–799.
29. Farzadkia M., Bazrafshan E., Esrafil A., Yang J.K., Shirzad-Siboni M. Photocatalytic degradation of metronidazole with illuminated TiO_2 nanoparticles. *J. Environ. Health Sci. Eng.* 2015. **13**. Article N 35.
30. Avvakumov E.G., Senna M., Kosova N.V. Soft mechanochemical synthesis: A basis for new chemical technologies. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2001. 216 p.
31. Balaz P. Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering. Berlin: Springer, 2008. 413 p.
32. Gedanken A., Perelstein I. Power ultrasound for the production of nanomaterials. *Power Ultrasonics* (Eds. by J.A.Gallego-Juarez, K.F. Graff). Amsterdam: Elsevier, 2015. P. 543–576.
33. Qiao S.Z., Liu J., Max Lu G.Q.. Synthetic chemistry of nanomaterials. *Modern Inorganic Synthetic Chemistry* (Eds. by R.Xu, Y.Xu). Amsterdam: Elsevier, 2017. P. 613–640.
34. Зажигалов В. О. Розвиток окислювального гетерогенного каталізу в Інституті сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України. *Каталіз та нафтохімія*. 2023. **34**. P. 1.
35. Ernawati L., Wahyuono R.A., Muhammad A.A., Nurislam Sutanto A.R., Maharsih I.R., Widiastuti N., Widiyandari H. Mesoporous

- WO_3/TiO_2 nanocomposites photocatalyst for rapid degradation of methylene blue in aqueous medium. *Int. J. Engin. Transactions A: Basics*. 2019. **32** (10). P. 1345–1352.
36. Jawad T.M., Ahmed L.M. Synthesis of WO_3/TiO_2 nanocomposites for use as photocatalysts for eosin yellow dye degradation. *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Engin.* 2021. **1067**. Article N 012153.
 37. Hai G., Zhang H. The photocatalytic applications of TiO_2 - WO_3 heterostructure in methylene blue. *Am. Sci. Res. J. Engin. Techn. Sci.* 2019. **61** (1). P. 135–142.
 38. Tryba B., Piszcz M., Morawski A.W. Photocatalytic activity of TiO_2 - WO_3 composites. *Int. J. Photoenergy*. 2009. **2009**. Article 297319.
 39. Moghni N., Boutoumi H., Khalaf H., Makaoui N., Colon G. Enhanced photocatalytic activity of TiO_2/WO_3 nanocomposite from sonochemical-microwave assisted synthesis for photodegradation of ciprofloxacin and oxytetracycline antibiotics under UV and sunlight. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* 2022. **428**. Article 113848.
 40. Li S., Li Z., Li L., Dai X., Chen M., Zhu W. TiO_2 - WO_3 loaded onto wood surface for photocatalytic degradation of formaldehyde. *Forests*. 2023. **14** (3). Article 503.
 41. Jawad T.M., Ahmed L.M. Direct ultrasonic synthesis of WO_3/TiO_2 nanocomposites and applying them in the photodecolorization of eosin yellow dye. *Periodico Tche Quimica*. 2020. **17** (34). P. 621–633.
 42. Sachuk O.V., Zazhigalov V.A., Diyuk O.A., Dulian P., Starchevskyy V.L., Kuznetsova L.S., Kiziun O.V. Properties of $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ composites modified by mechanochemical and ultrasonic methods. *Mater. Sci.* 2022. **57** (6). P. 873–881.
 43. Habtamu A., Ujihara M. The mechanism of water pollutant photodegradation by mixed and core-shell WO_3/TiO_2 nanocomposites. *RCS Advances*. 2023. **13** (19). P. 12926–12940.
 44. Zazhigalov V.O., Zabolotnii E.V., Kordan V.M., Kurmach M.M. Influence of particle sizes of zinc and titanium oxides on their activity in metronidazole photocatalytic oxidative degradation in water. *Theoret. Experim. Chem.* 2024. **60** (2). P. 125–132.

REFERENCES

1. Kaneko M., Okura I. Photocatalysis: science and technology. Heidelberg: Springer. 2002. 356 p.
2. Kandavelu V., Kastien H., Thampi K.R. Photocatalytic degradation of isothiazolin-3-ones in water and emulsion paints containing nanocrystalline TiO_2 and ZnO catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* 2004. **48** (2): 101–111.
3. Kryukov A.I., Stroyuk A.L., Kuchmii S.Ya., Pokhodenko V.D. Nanofotokataliz. K.: Akaemperioika, 2013. 617 p. (in Ukrainian).
4. Ayanda O. S., Adeleye B.O., Aremu O.H., Ojobola F.B., Lawal O.S., Amodu O.S. Oke-tayo O.O., Klink M.J., Nelana S.M. Photocatalytic degradation of metronidazole using zinc oxide nanoparticles supported on acha waste. *Indones. J. Chem.* 2023. **23** (1): 158–169.
5. Giocondi J.L., Rohrer G.S. The influence of the dipolar field effect on the photochemical reactivity of $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ and BaTiO_3 microcrystals. *Top. Catal.* 2008. **49** (1): 18–23.
6. Ding C., Fu K., Pan Y., Liu J., Deng H., Shi J. Comparison of Ag and AgI-modified ZnO as heterogeneous photocatalysts for simulated sunlight driven photodegradation of metronidazole. *Catalysts*. 2020. **10** (9): 1097–1122.
7. Kubiak A. Comparative study of TiO_2 - Fe_3O_4 photocatalysts synthesized by conventional and microwave methods for metronidazole removal. *Sci. Rep.* 2023. **13**: Article N 12075.
8. Daghrir R., Drogui P., Robert D. Modified TiO_2 for environmental photocatalytic applications : A review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. **52** (10) : 3581–3599.
9. Stando K., Kasprzyk P., Felis E., Bajkacz S. Heterogeneous photocatalysis of metronidazole

- in aquatic samples. *Molecules*. 2021. **26** (24): Article N 7612.
10. Shokri M., Jodat A., Modirshahla N., Rehnajady M.A. Photocatalytic degradation of clo-ramphenicol in an aqueous suspension of silver-doped TiO₂ nanoparticles. *Envir. Techn.* 2013. **34** (9): 1161–1166.
11. Zazhigalov V.O., Sachuk O.V., Kiziun O.V., Diyuk O.A., Bacherikova I.V. Mechanochemical and sonochemical obtaining of nanosized oxides materials and catalysts: A review. *Theor. Exper. Chem.* 2024. **59** (6): 377–396.
12. Sachuk O.V., Zazhigalov V.A., 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 prometrine decomposition. *Theor. Experim. Chem.* 2022. **58** (3): 190–197.
13. He Y., Yang Z., Yu J., Xu D., Liu C., Pan Y., Macyk W., Xu P. Selective conversion of CO₂ to CH₄ enhanced by WO₃/In₂O₃ S-scheme heterojunction photocatalysts with efficient CO₂ activation. *J. Mater. Chem., A*. 2023. **11** (27): 14860–14869.
14. Couto-Pessanha E., Paiva V.M., Mori T.J.A., Soler L., Canabarro B., Jardim P., D'Elia E., Liorca J., Marincovic B.A. Mechanochemical approach towards optimized Ni-spin configuration in NiO/TiO₂ heterojunction with enhanced solar-driven H₂ photoproduction. *Int. J. Hydrog. Energy*. 2024. **80**: 528–541.
15. Liu C., Zhu X., Wang L., Feng C., Rong J., Li Z., Xu S. Construction of NiTiO₃/gC₃N₄ heterojunction with preferable photocatalytic performance for tetracycline degradation. *J. Solid State Chem.* 2024. **339**: Article N 124953.
16. Gu X., Li C., Jiang H., Li C., Hu Y. Synthesis of Z-scheme amorphous WO₃-loaded TiO₂ photocatalyst for enhanced photocatalytic degradation of dichloromethane: Internal electric field and mechanism exploration. *J. Environ. Chem. Eng.* 2024. **12** (5): Article N 113827.
17. Jiang J., Zhao S., Zhang C., Chen F., Song Y., Tang Y. Construction of S-scheme heterojunction of WO₃/Bi₂O₄ with significantly enhanced visible-light-driven activity for degradation of tetracycline. *J. Environm. Chem. Eng.* 2023. **11** (5): Article N 110685.
18. Ren G., Gao Y., Yin J., Xing A., Liu H. Synthesis of high-activity TiO₂/WO₃ photocatalyst via environmentally friendly and microwave assisted hydrothermal process. *J. Chem. Soc. Pakistan*. 2011. **33** (5) 666–670.
19. Gupta S.M., Tripathi M. A review of TiO₂ nanoparticles. *Chin. Sci. Bull.* 2011. **56** (16): 1639–1657.
20. Youssef A.B., Laamari M., Bousselmi L. TiO₂ and WO₃/TiO₂ thin films for photocatalytic waster water treatment. *Int. J. Environm. Waste Manag.* 2019. **24** (2): 151–160.
21. Prabhu S., Nithya A., Chandra Mohan S., Jothivenkatachalam K. Synthesis, surface acidity and photocatalytic activity of WO₃/TiO₂ nanocomposites. – An overview. *Mater. Sci. Forum*. 2014. **781**: 63–78.
22. Lin C.F., Wu C.H., Onn Z.N., Degradation of 4-chlorphenol in TiO₂, WO₃, SnO₂, TiO₂/WO₃, TiO₂/SnO₂ systems. *J. Hazard. Mater.* 2008. **154** (17): 1033–1039.
23. Tae Kwon Y., Yong Song K., In Lee W., Jin Coi G., Rag Do Y. Photocatalytic behavior of WO₃-loaded TiO₂ in an oxidation reaction. *J. Catal.* 2000. **191** (1): 192–199.
24. Do Y.R., Lee W., Dwight K., Wold A. The effect of WO₃ the photocatalytic activity of TiO₂. *J. Solid State Chem.* 1994. **108** (1): 198–201.
25. Tada H., Kukubu A., Iwasaki M., Ito S. Deactivation of TiO₂ photocatalyst by coupling with WO₃ and electrochemically assisted high photocatalytic activity of WO₃. *Langmuir*. 2004. **20** (11): 4665–4670.
26. Keller V., Bernhard P., Garin F. Photocatalytic oxidation of butyl acetate in vapor phase on TiO₂, Pt/TiO₂, and WO₃/TiO₂ catalysts. *J. Catal.* 2003. **215**: 129–138.
27. Papp J., Soled S., Dwight K., Wold A. Surface

- acidity and photocatalytic activity of TiO_2 , WO_3/TiO_2 and $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ photocatalysts. *Chem. Mater.* 1994. **6** (4): 496–500.
28. Okhovat N., Hashemi M., Golpayegani A.A. Photocatalytic decomposition of metronidazole in aqueous solutions using titanium dioxide nanoparticles. *J. Mater. Environ.* 2015. **6** (3): 792–799.
 29. Farzadkia M., Bazrafshan E., Esrafil A., Yang J.K., Shirzad-Siboni M. Photocatalytic degradation of metronidazole with illuminated TiO_2 nanoparticles. *J. Environ. Health Sci. Eng.* 2015; **13**: Article N 35.
 30. Avvakumov E.G., Senna M., Kosova N.V. Soft mechanochemical synthesis: A basis for new chemical technologies. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2001. 216 p.
 31. Balaz P. Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering. Berlin: Springer, 2008. 413 p.
 32. Gedanken A., Perelstein I. Power ultrasound for the production of nanomaterials. *Power Ultrasonics* (Eds. by J.A.Gallego-Juarez, K.F. Graff). Amsterdam: Elsevier. 2015. 543–576 p.
 33. Qiao S.Z., Liu J., Max Lu G.Q. Synthetic chemistry of nanomaterials. *Modern Inorganic Synthetic Chemistry* (Eds. by R.Xu, Y.Xu –). Amsterdam: Elsevier. 2017. 613–640p.
 34. Zazhigalov V. O. Rozvytok okislyuval'nogo heterohennogo katalizu v Instytutu sorbcii ta problem endoekolohii Nacionalnoi akademii nauk Ukrainy. *Kataliz ta naftokhimiya*. 2023. **34**: 1–30.
 35. Ernawati L., Wahyuono R.A., Muhammad A.A., Nurislam Sutanto A.R., Maharsih I.R., Widiastuti N., Widiyandari H. Mesoporous WO_3/TiO_2 nanocomposites photocatalyst for rapid degradation of methylene blue in aqueous medium. *Int. J. Engin. Transactions A: Basics*. 2019. **32** (10): 1345–1352.
 36. Jawad T.M., Ahmed L.M. Synthesis of WO_3/TiO_2 nanocomposites for use as photocatalysts for eosin yellow dye degradation. *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Engin.* 2021. **1067**: Article N 012153.
 37. Hai G., Zhang H. The photocatalytic applications of TiO_2 - WO_3 heterostructure in methylene blue. *Am. Sci. Res. J. Engin. Techn. Sci.* 2019. **61** (1): 135–142.
 38. Tryba B., Piszcz M., Morawski A.W. Photocatalytic activity of TiO_2 - WO_3 composites. *Int. J. Photoenergy*. 2009. **2009**: Article 297319.
 39. Moghni N., Boutoumi H., Khalaf H., Makaoui N., Colon G. Enhanced photocatalytic activity of TiO_2/WO_3 nanocomposite from sonochemical-microwave assisted synthesis for photodegradation of ciprofloxacin and oxytetracycline antibiotics under UV and sunlight. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* 2022. **428**: Article 113848.
 40. Li S., Li Z., Li L., Dai X., Chen M., Zhu W. TiO_2 - WO_3 loaded onto wood surface for photocatalytic degradation of formaldehyde. *Forests*. 2023. **14** (3): Article 503.
 41. Jawad T.M., Ahmed L.M. Direct ultrasonic synthesis of WO_3/TiO_2 nanocomposites and applying them in the photodecolorization of eosin yellow dye. *Periodico Tche Quimica*. 2020. **17** (34): 621–633.
 42. Sachuk O.V., Zazhigalov V.A., Diyuk O.A., Dulian P., Starchevskyy V.L., Kuznetsova L.S., Kiziun O.V. Properties of $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ composites modified by mechanochemical and ultrasonic methods. *Mater. Sci.* 2022. **57** (6): 873–881.
 43. Habtamu A., Ujihara M. The mechanism of water pollutant photodegradation by mixed and core-shell WO_3/TiO_2 nanocomposites. *RCS Advances*. 2023. **13** (19): 12926–12940.
 44. Zazhigalov V.O., Zabolotnii E.V., Kordan V.M., Kurmach M.M. Influence of particle sizes of zinc and titanium oxides on their activity in metronidazole photocatalytic oxidative degradation in water. *Theoret. Experim. Chem.* 2024. **60** (2): 125–132.

Стаття надійшла 12.01.2025.