

Л.І. Никируй<sup>1</sup>, І.П. Яремій<sup>1</sup>, С.А. Федосов<sup>2</sup><sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника<sup>2</sup>Луцький національний технічний університет**НАНОКОМПЗИТИ НА ОСНОВІ TiO<sub>2</sub> ДЛЯ ФОТОКАТАЛІТИЧНОЇ ДЕГРАДАЦІЇ ОРГАНІЧНИХ БАРВНИКІВ**

*Цей огляд присвячений опису нанокompозитних фотокаталізаторів, як ефективних матеріалів для очищення води від органічних барвників (зокрема, Конго червоного, Метиленового синього, Метилоранжу, Родаміну Б та ін.). Нанокompозитні фотокаталізатори є структурованими пористими матеріалами, які здатні плавати на поверхні води та поглинати сонячне світло для активації хімічних реакцій. В огляді описано принципи дії фотокаталізаторів в процесах деструкції органічних речовин, захисту від біологічних забруднень та самоочищення поверхні води. Даний огляд підкреслює важливість проведення додаткових досліджень та розвитку нанокompозитних фотокаталізаторів з метою підвищення їх ефективності та застосування під час очищення води.*

*Ключові слова:* нанокompозитні фотокаталізатори, очищення води, діоксид титану, барвник.

L.I. Nykyruy, I.P. Yaremiy, S.A. Fedosov

**TiO<sub>2</sub>-BASED NANOCOMPOSITES FOR PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF ORGANIC DYES**

*This review focuses on nanocomposite photocatalysts as effective materials for the removal of organic dyes from water (including Congo Red, Methylene Blue, Methyl Orange, Rhodamine B and others). Nanocomposite photocatalysts are structured porous materials capable of floating on the water surface and absorbing sunlight to activate chemical reactions. The review outlines the principles of photocatalyst action in processes such as the degradation of organic compounds, prevention of biological contamination, and self-cleaning of water surfaces. This review emphasizes the importance of further research and development of nanocomposite photocatalysts to enhance their efficiency and expand their application in water purification.*

*Keywords:* nanocomposite photocatalysts, water purification, titanium dioxide, dye.

**Вступ та постановка проблеми.** Очищення води від забруднень та збереження екологічно чистих водних ресурсів є важливими завданнями сучасного суспільства. В пошуку нових технологій для ефективного очищення водних джерел, нанокompозитні фотокаталізатори здобувають все більше уваги серед науковців та інженерів [1]. Ці інноваційні матеріали поєднують в собі переваги фотокаталізу та плаваючої платформи, яка відкриває широкі можливості для їх практичного застосування [2].

Плаваючі фотокаталізатори розглядаються, як потенційні кандидати, які могли б подолати недоліки, пов'язані з використанням порошку TiO<sub>2</sub>. Проблема виникає, коли порошкоподібний TiO<sub>2</sub>, в забрудненому розчині утворює суспензію, що ускладнює його повторне використання після очищення води. Це обмеження може бути подолано за допомогою використання плаваючих нанокompозитних фотокаталізаторів, які забезпечують легке розповсюдження фотоактивних матеріалів в водних середовищах. Вони можуть бути виготовлені з різних матеріалів, таких як діоксид титану (TiO<sub>2</sub>), в якості фотокаталізатора та графіту [3], полімерів [4], природних мінералів [5] в якості плаваючих платформ.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Основним механізмом роботи плаваючих фотокаталізаторів є поглинання світла, активація фотокаталізатора та взаємодія з забруднюючими речовинами у воді. Світло провокує виникнення електрон-діркових пар, які сприяють фотохімічним реакціям, що дозволяють руйнувати різні забруднюючі речовини у воді. Їх унікальні властивості дозволяють їм плавати на поверхні води, забезпечуючи ефективний контакт забрудненої води з каталізатором та сонячним світлом. Це у свою чергу, сприяє підвищенню швидкості проходження реакції та покращенню якості очищення води [6].

Підготовка плаваючих фотокаталізаторів включає в себе різноманітні методи, що залежать від конкретного застосування та його властивостей. Основними методами приготування плаваючих фотокаталізаторів є: золь-гель [7], сольвотермальний [8] та гідротермальний методи [9]. Золь-гель методом можна отримати плаваючі структури, наприклад, плаваючі кульки або пінки. Розчин золь-гелю піддається термальній обробці в закритому автоклаві за високого тиску та температури [10]. Гідротермальний метод дозволяє отримати плаваючі фотокаталізатори з високою чистотою та однорідною морфологією [9]. Метод гідролізу передбачає проходження реакції прекурсорів з водою для утворення ефективних фотокаталізаторів [11]. Важливою складовою цього методу є контроль

pH середовища та температури реакції. Описані методи синтезу можуть бути використані для отримання різних типів плаваючих фотокаталізаторів залежно від конкретних застосувань. Контрольований синтез та оптимізація параметрів відкривають нові можливості для досягнення більш ефективного очищення водних ресурсів.

**Викладення основного матеріалу дослідження.** Для повного розуміння потенціалу плаваючих нанокompatитних фотокаталізаторів ми провели детальний огляд їхньої роботи та матеріалів, що використовуються для їх приготування. Наш огляд спрямований на підтримку подальшого розвитку та використання нанокompatитних фотокаталізаторів для покращення якості води. Оскільки, додаткові дослідження в цьому напрямку можуть допомогти підвищити ефективність та застосування фотокаталізаторів у майбутньому.

**Застосування плаваючих нанокompatитних фотокаталізаторів.** Плаваючі фотокаталізатори можуть бути успішно використані для очищення води від органічних речовин [12], пестицидів [13], водоростей [4], нафтових продуктів [14], барвників [15,16] та бактерій [17]. Фотокаталітична реакція, передбачає утворення реакційноздатних радикалів на поверхні фотокаталізатора та їх взаємодії з молекулами поллютантів.



Рис. 1. Застосування плаваючого нанокompatитного фотокаталізатора

**Фотокаталітичне руйнування барвників.** Завдяки тому, що плаваючі фотокаталізатори знаходяться на поверхні води, вони демонструють чудові показники утворення радикалів і високу ефективність руйнування поллютантів. Науковці прогнозують, що їх можна буде використовуватися для сонячного фотокаталізу без додаткового перемішування та насичення киснем. В роботі [7] синтезовано мезопористий фотокаталізатор з великою площею поверхні ( $99.23 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) та розміром пор ( $33.39 \text{ нм}$ ). Виявлено, що допування структури анатазу ( $\text{TiO}_2$ ) атомами В і N сприяє розширенню пор і підвищенню активності фотокаталізатора з вузькою шириною забороненої зони. Плаваючі властивості були отримані за рахунок сполучення зі спученим перлітом (EP). Найкраща ефективність фотодеградації Родаміну Б (РБ) отриманим зразком В–N– $\text{TiO}_2$ /EP (6 мг/г, 24 мас.%  $\text{TiO}_2$ ) досягала 99.1 % протягом 5 годин опромінення у видимій області світла та 99.8 % за 1 годину опромінення в УФ-області світла. Представлений плаваючий фотокаталізатор отриманий золь-гель методом, продемонстрував можливість застосування для очищення навколишнього середовища від органічних барвників.

У дослідженні [6] були приготовлені плаваючі ценосфери летючої золи (FAC) на основі шаруватого гібридного карбонізованого хітозану та  $\text{TiO}_2$  легovanого Fe-N. Виявлено, що легування Fe-N звужує ширину забороненої зони фотокаталізатора, а шар карбонізованого хітозану (Cts) збільшує адсорбційну здатність та покращує поглинання видимого спектру світла. Порівняно з Fe-N- $\text{TiO}_2$ /FAC і N- $\text{TiO}_2$ /FAC, композитний фотокаталізатор демонструє вищу ефективність руйнування РБ. Константа швидкості реакції фотодеградації РБ за допомогою Fe-N- $\text{TiO}_2$ /FAC-Cts становила  $0.01018 \text{ хв}^{-1}$ , що приблизно в 1.5 і 2.09 рази вище, ніж при опроміненні видимим світлом зразків Fe-N- $\text{TiO}_2$ /FAC і N- $\text{TiO}_2$ /FAC, відповідно. Захоплення дірок та електронів іонами  $\text{Fe}^{3+}$  і синергетичний ефект адсорбції та фотодеградації були основними факторами підвищення ефективності композитного матеріалу. Композитний фотокаталізатор можна повторно використовувати щонайменше три рази поспіль без зниження ефективності деградації барвника Родаміну Б.

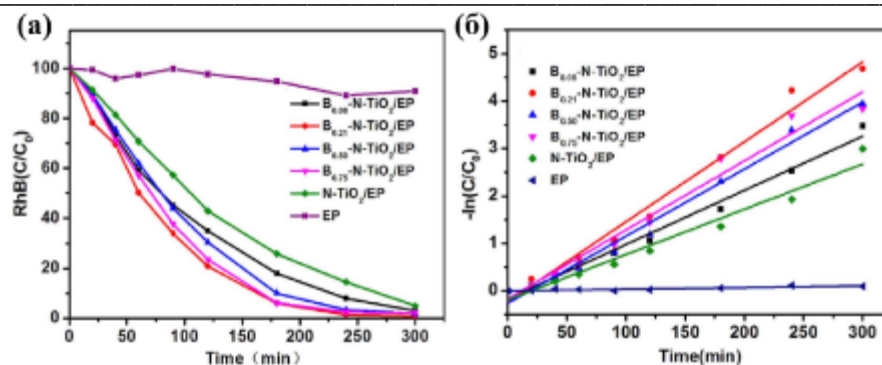


Рис. 2. Фотокаталітична активність синтезованих зразків: (а) опромінення видимим світлом; (б) кінетичні криві представлені в координатах псевдопершого порядку [7]

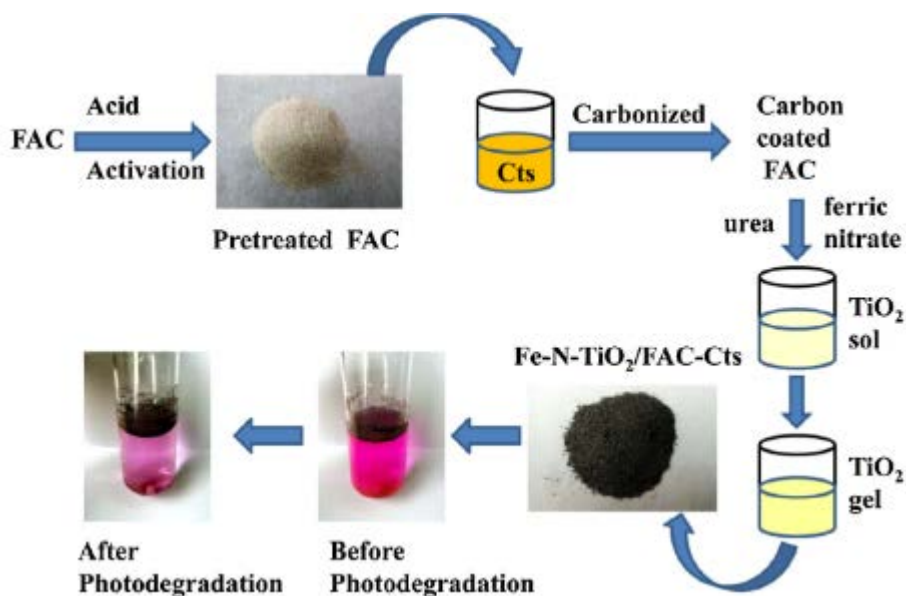


Рис. 3. Препаративний метод отримання Fe-N-TiO<sub>2</sub>/FAC-Cts [6]

Плаваючі ценосфери летючої золи, покриті нанокompозитними плівками AgCl/TiO<sub>2</sub> товщиною близько 2 мкм були підготовлені в роботі [16]. Отримані ценосфери летючої золи, покриті плівками фотокаталізаторів AgCl/TiO<sub>2</sub>, продемонстрували високу фотокаталітичну активність під час розкладу Родаміну Б. При концентрації AgCl 0.21 г, швидкість фотодеградації становила 94.96% за 180 хв опромінення видимим світлом, а швидкість видалення ТОС досягала 20.34% за тих же умов.

В роботі [18] описаний новий активний фотокаталізатор на основі композиту TiO<sub>2</sub>-PANI, нанесеного на маленькі шматочки пробки (Cork). Композит виготовлено методом просочення пробки поліаніліном (PANI)-модифікованим TiO<sub>2</sub>. Оптимальна концентрація TiO<sub>2</sub>-PANI, становить приблизно 50 мас.%. Підготовлений плаваючий фотокаталізатор TiO<sub>2</sub>-PANI/Cork показав високу ефективність розкладу Метилового оранжевого (МО) під дією сонячного світла. Плаваючий фотокаталізатор продемонстрував хорошу фотостабільність, після повторного використання протягом чотирьох циклів деградації барвника. Композит TiO<sub>2</sub>-PANI/Cork продемонстрував декілька важливих переваг, таких як: (i) проста підготовка без використання спеціальних прекурсорів титану; (ii) активація під дією видимого світла; (iii) підвищення використання сонячного опромінення; (iv) ефективна окиснення фотокаталізатора за рахунок близькості до поверхні розділу повітря/вода.

У дослідженні [15] була проведена іммобілізація наночастинок діоксиду титану (TiO<sub>2</sub>-NP) на плаваючій підкладці (Cork), з використанням полівінілового спирту (PVA) для закріплення TiO<sub>2</sub> на поверхні. Енергія забороненої зони наночастинок TiO<sub>2</sub>, становила 3.0 еВ. Виявлено, що наночастинок TiO<sub>2</sub> мають меншу швидкість рекомбінації електронно-діркових пар порівняно з чистою фазою анатазу. При оптимальному мольному співвідношенні TiO<sub>2</sub>/PVA (1:8) фотокаталізатор TiO<sub>2</sub>/PVA/Cork руйнував Метиленовий синій (МС) під дією видимого та імітованого сонячного опромінення на 98.43% та 77.09%, відповідно. Краща продуктивність

фотодеградації МС залежала від кількості активних форм кисню. Кінетика деградації МС відповідала закону першого порядку. Плаваючий фотокаталізатор продемонстрував хорошу придатність до багаторазового використання, що призвело до зниження ефективності видалення МС до 78.13%, після п'яти циклів використання.

В роботі [9] було модифіковано та іммобілізовано  $\text{TiO}_2$  на поліпропіленових (ПП) гранулах для отримання фотокаталізатора активного у видимому спектрі світла. Нанозоль  $\text{TiO}_2$  спочатку був отриманий з *n*-бутоксиду титану ( $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ) у присутності ацетилацетону (AcAc), а потім оброблений триетиламіном (TEA) за кімнатної температури. Потім був застосований одноетапний процес іммобілізації оброблених наночастинок  $\text{TiO}_2$  на підкладці з ПП у реакторі високого тиску (150 °C). Було виявлено, що нанозоль  $\text{TiO}_2$  з AcAc як інгібуючим агентом призвів до високої активності у видимому спектрі світла. Межа поглинання світла становила до 800 нм, а швидкість поглинання досягала від 32 до 66%, залежно від часу обробки TEA. Ефективне руйнування розчину барвника МО, продемонструвало можливість використання приготовлених композитів, для розкладу органічних забруднень.



Рис. 4. Фотографії, що демонструють зміну кольору розчину барвника МО внаслідок фотокаталітичного окиснення з часом [9].

В роботі [19] приготовлений високоактивний фотокаталізатор на основі  $\text{TiO}_2$ -P25, прищепленого до гранул пінополістиролу (EPS). Підтверджено, що 18 мас.%  $\text{TiO}_2$  міцно прищепилися на поверхню частинок EPS. Отриманий плаваючий фотокаталізатор продемонстрував високу ефективність для деградації трьох барвників: Метиленового синього, Індигокарміну та Дрімаренового червоного (ДЧ). Порівняно з іншими плаваючими фотокаталізаторами,  $\text{TiO}_2$ /EPS продемонстрував кілька суттєвих переваг, таких як: (i) просте приготування без використання дорогих прекурсорів титану; (ii) використання високоактивного комерційного  $\text{TiO}_2$ -P25 та (iii) використання нетоксичних полімерних відходів EPS, які мають хімічну та механічну стійкість.

В роботі [20] був приготовлений плаваючий фотокаталізатор  $\text{TiO}_2$  покритий Ni-P та закріпленій на поліпропіленовій (ПП) порожнистій кульковій підкладці. Покриття Ni-P було нанесено на порожнисту кульку з ПП у присутності  $\text{TiO}_2$ . Порожниста кулькова підкладка з ПП була достатньо покрита Ni-P, в якому було підтверджено присутність Ti. Отриманий зразок плавав на поверхні, коли його поміщали у водні розчини (Рис. 5). Фотокаталітичну активність було підтверджено розкладом Метиленового синього. Виявлено, що покриття Ni-P захищає ПП від руйнування самим  $\text{TiO}_2$ .

Останнім часом, дослідження плаваючих наноконкомпозитних фотокаталізаторів на основі полімерних підкладок стало популярним рішенням. В роботі [21] плаваючі наноконкомпозитні плівки  $\text{TiO}_2$ -полістиролу були виготовлені за допомогою методу лиття. Дослідження проводилися в реакторі періодичної дії за оптимізованих умов, а для більшого об'єму розчину вивчався ефект рециркуляції. Повне знебарвлення модельного барвника (Ремазол бірюзовий синій (РБС)) досягалося через 80 хвилин опромінення у реакторі періодичної дії. У режимі рециркуляції, спостерігалось знебарвлення приблизно на 75% за 6 годин опромінення. Багаторазове використання фотокаталітичної плівки було перевірено, і результати представляють ефективність знебарвлення близько 70%. Максимальне зниження загального органічного вуглецю, становило близько 25%.

Використання плаваючих платформ для фотокаталізатора є дієвою стратегією з точки зору покращення поглинання світла. У роботі [22] для флоатації комерційних наночастинок  $\text{TiO}_2$ -P25 використовували плаваючу органічну основу на основі полі(вінілового спирту) (PVA). Завдяки використанню  $\text{CaCl}_2$  і борної кислоти було покращено зшивання PVA, змішаного з альгінатом натрію (PVA-Alg). Щоб підвищити хімічну та механічну стабільність, композит модифікували триметилхлорсиланом для отримання плаваючої платформи (MPVA-Alg). Результати ІЧ-спектроскопії підтвердили, що хімічна модифікація PVA-Alg призвела до зниження гідрофільності,

що сприяє флоатації у стічних водах. Максимальне фотокаталітичне видалення аміаку, становило 63% і 57% композитом  $\text{TiO}_2/\text{MPVA-Alg}$  під УФ- та видимим опроміненням, відповідно.

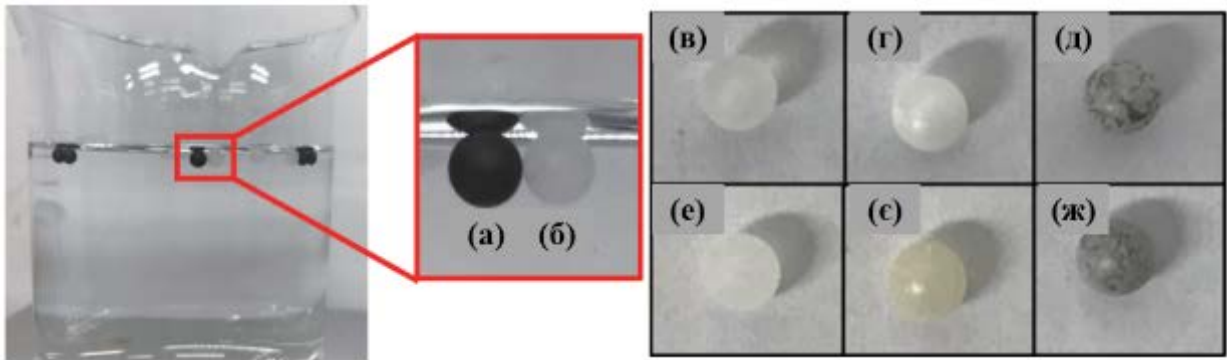


Рис. 5. Фото (а)  $\text{NiP-Ti-PP}$  та (б) чистих поліпропіленових кульок, що плавають на воді. Зміна кольору зразків до (в, г, д) і після (е, з, ж) УФ-опромінення протягом 6 год; (в, е) кульки ПП; (г, з) кульки ПП, покриті плівкою  $\text{TiO}_2$ ; (д, ж) кульки  $\text{NiP-PP}$ , покриті плівкою  $\text{TiO}_2$  [20].

У роботі [5] описано нові фотокаталізатори на основі композиту  $\text{TiO}_2$ /вермикуліт з великою площею поверхні. Ці каталізатори демонструють можливість плавати на поверхні води, де відбувається найбільше освітлення, що призводить до підвищення їх фотокаталітичної ефективності. Фотокаталітичні випробування проведені з допомогою барвника Дрімаренового червоного. Отриманий композит  $\text{TiO}_2$  (20 мас.%) /EV, є дуже активним каталізатором з константою швидкості реакції  $2.1 \cdot 10^{-1} \text{ хв}^{-1}$ , тоді як  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  осідає на дно реактора і залишається неактивним через погане поглинання світла.

В роботі [23] золь-гель методом виготовлено плаваючі фотокаталізатори  $\text{TiO}_2$ , леговані бором (В) і азотом (N) та прищеплені на спучений перліт (В-N- $\text{TiO}_2/\text{EP}$ ). Результати показали, що шляхом зміни вмісту бору в В-N- $\text{TiO}_2/\text{EP}$  можна отримати фотокаталізатори з високою площею поверхні та пористістю. Збільшення вмісту бору інгібує перетворення анатазу  $\text{TiO}_2$  у рутильну фазу. Порівняно з N- $\text{TiO}_2/\text{EP}$ , В-N- $\text{TiO}_2/\text{EP}$  демонструє очевидний зсув краю смуги поглинання, і інтенсивність поглинання видимої області збільшується. Підвищена швидкість фотодеградації Родаміну В,  $\text{B}_{0.57}\text{-N-TiO}_2/\text{EP}$  може досягати 94% після 3 годин опромінення видимим світлом. Крім того, плаваючий фотокаталізатор можна легко відокремити та повторно використати, демонструючи потенціал для практичного застосування в очищенні навколишнього середовища.

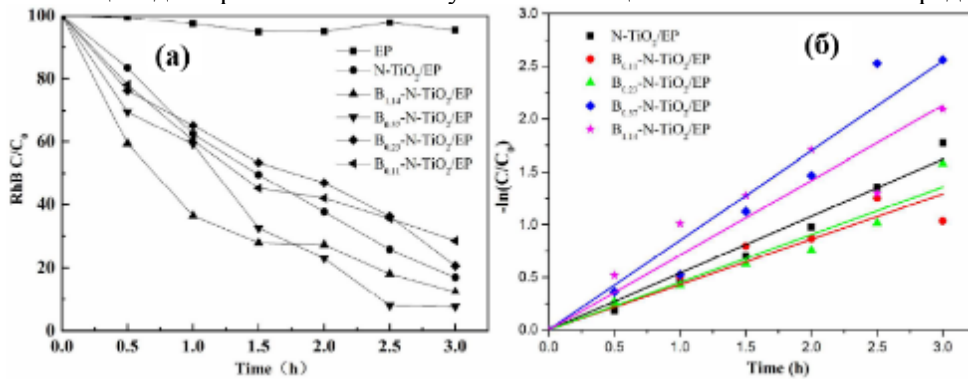


Рис. 6. Фотодеградація Родаміну В на нанокompозитах В-N- $\text{TiO}_2/\text{EP}$  при опроміненні видимим світлом (а) та кінетичні криві представлені в координатах псевдопершого порядку (б) [23].

Плаваючі фотокаталізатори є перспективним варіантом розкладу забруднюючих речовин за допомогою сонячного випромінювання. У роботі [24] нанопласти  $\text{TiO}_2$  були іммобілізовані в матриці з ацетату целюлози та забезпечені опорою з використанням етиленвінілацетату для підготовки плаваючого фотокаталізатора. Ефективність плаваючого фотокаталізатора оцінювалася з використанням барвника Конго червоного (КЧ). Повне руйнування 10 мг/л розчину барвника було отримано за 12 год. Використання сонячного світла та низькі витрати на технічне обслуговування дозволяють використовувати плаваючий фотокаталізатор для очищення стічних вод від органічних поллютантів.

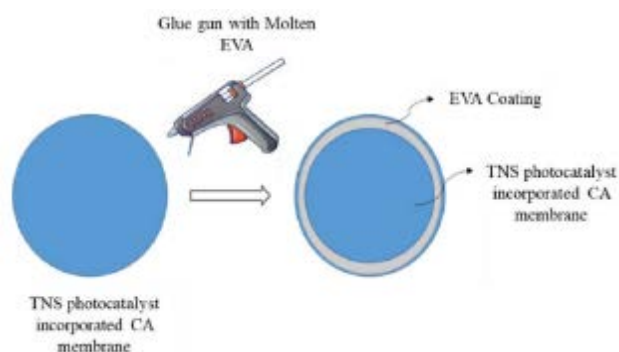


Рис. 7. Схематичне зображення синтезу композитного фотокаталізатора [24].

У роботі [25] приготовлені плаваючі фотокаталізатори на основі композитів поліетилену низької щільності та 30, 68 і 82 мас.%  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ . Деградація модельного барвника Метиленового синього за допомогою УФ ( $\text{Hg}$  245 нм) і сонячного опромінення показала високу ефективність. Отриманий плаваючий фотокаталізатор можна повторно використовувати щонайменше три рази поспіль без зменшення видалення загального органічного вуглецю після кожного повторного використання.

Перенесення гетерогенного фотокаталізу з лабораторії в реальні умови є складним процесом через, ефекти послаблення проникнення світла у товщу води, забруднення води важкими металами та руйнування фотокаталізаторів. В роботі [3] представлені вирішення цих проблем, розробляючи фотокаталізатор на основі зелених целюлозних нановолокон (CNF), отриманих з деревини. Повітряні бульбашки були стабільними, за рахунок поверхнево-активних речовин, які забезпечували термодинамічну стабільність, а отримані фотокаталітичні пінки плавали на воді протягом усього періоду випробувань (4 тижні). Напівпровідниковий фотокаталізатор,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , був отриманий шляхом змішування фотокаталізатора з повітряно-бульбашковою суспензією з подальшим литтям і сушінням для отримання твердої піни. В умовах опромінення видимим світлом, майже втричі більше барвника РБ було видалено через 6 годин плаваючою нанокомпозитною піною  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-CNF}$ , порівняно з чистим порошком  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ .

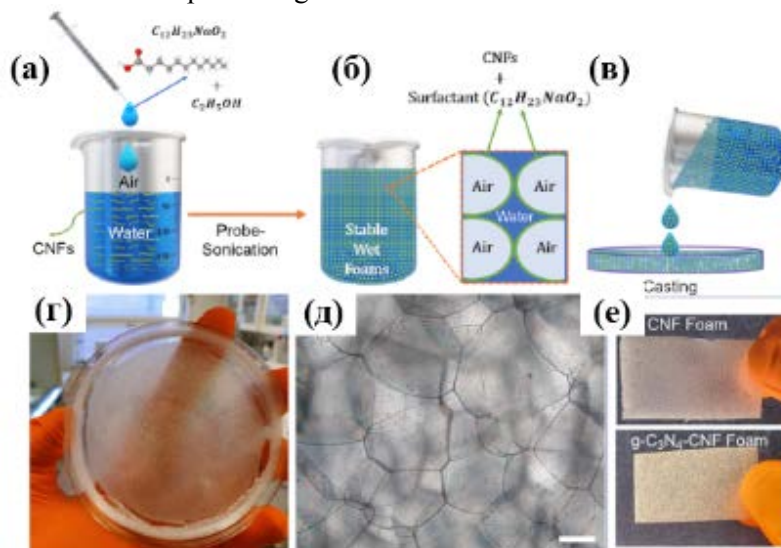


Рис. 8. Схематична ілюстрація приготування вологої стабільної піни: (а) додавання поверхнево-активної речовини до CNF у воді; (б) змішування для отримання вологої стабільної піни і (в) лиття; (г) комірчастий твердий матеріал на основі CNF показаний після висихання і (д) крупним планом комірчаста структура піни на основі CNF; (е) піна  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-CNF}$  і піна на основі CNF [3].

В роботі [26] представлено високоактивний і міцний плаваючий фотокаталізатор на основі саліцилової кислоти (SA) та модифікованого  $\text{TiO}_2$ , іммобілізованого на невеликих шматочках стовбура пальми (PT) в якості нової пористої опори. Як поліютант, використовували барвник Конго червоний. Отримані результати показали, що модифікація поверхні наночастинок  $\text{TiO}_2\text{-SA}$  покращує їх фотокаталітичну активність. Зокрема, було виявлено, що композит  $\text{TiO}_2\text{-SA}$  (50

мас.%) / PT є високоактивним. Встановлено, що їх фотокаталітична активність зберігається протягом чотирьох послідовних циклів використання.

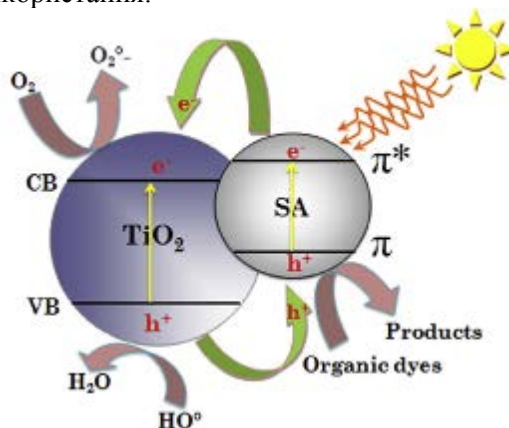


Рис. 9. Механізм електронно-діркового переміщення у структурі приготовленого фотокаталізатора під дією сонячного світла ( $e^-$ : електрон;  $h^+$ : дірка) [26].

У роботі [11] використовували порожнисті скляні мікросфери (HGMS), як носій і полістирол (PSt) як основу. PSt прищеплювали на поверхню HGMS за допомогою силанових зв'язків. Потім аморфний діоксид титану ( $TiO_2$ ), отриманий шляхом гідролізу тетрабутилтитанату (ТВТ), осідав на поверхні PSt, утворюючи частинки HGMS/PSt/ $TiO_2$ . Використовуючи метод прожарювання, було отримано композитні частинки з порожнистим  $TiO_2$ , завантаженим на поверхню HGMS (HGMSHT). Результати СЕМ показали, що порожнистий  $TiO_2$  був компактним на поверхні HGMS і утворював багатшарову сітчасту структуру (Рис. 10). Питома площа поверхні частинок HGMSHT становила  $26 \text{ м}^2/\text{г}$ . Результати експерименту з фотодеградацією Родаміну Б під ультрафіолетовим і сонячним опроміненням продемонстрували, що завдяки більшій питомій площі поверхні ефективність композитних частинок HGMSHT є високою.

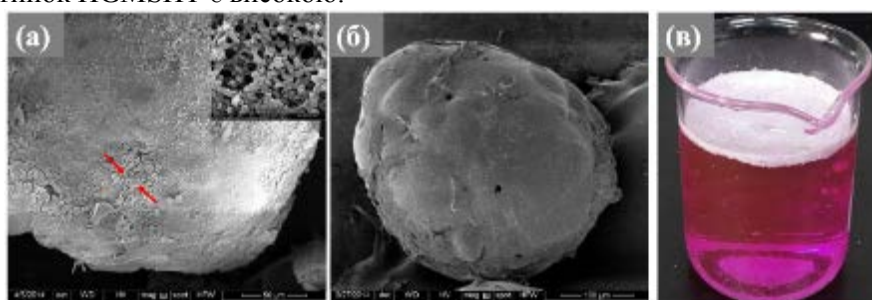


Рис. 10. СЕМ-фото HGMSHT (а) та HGMS (б) після прожарювання при  $550^\circ\text{C}$ ; (в) зображення композитних фотокаталізаторів, застосованих для деградації РБ [11].

Табл. 1.

**Деградація барвників плаваючими нанокompозитними фотокаталізаторами.**

[Нанокompозитний фотокаталізатор]	[Барвник]	Джерело опромінення	Час	Ефективність видалення (%)	Літ.
B-N- $TiO_2$ /EP (6 мг/г, 24 мас. % $TiO_2$ )	РБ 10 мг/л	видиме світло $\lambda > 420 \text{ нм}$	5 год	99.1	[7]
Fe-N- $TiO_2$ /FAC-Cts (0.2 г)	РБ 8 мг/л	видиме світло	6 год	93.13	[6]
Зольні ценосфери з $AgCl/TiO_2$ (0.1 г)	РБ 12.5 мг/л	видиме світло $\lambda > 420 \text{ нм}$	3 год	94.96	[16]
$TiO_2$ -PANI (50 мас.%) / Cork (1 г/л)	МО 15 мг/л	сонячне світло	3.5 год	95.2	[18]
$TiO_2$ /PVA/Cork (1:8) (0.5 г)	МС 6 мг/л	видиме світло	2 год	98.43	[15]
$TiO_2$ -P25/EPS (1,0 г)	МС 50 мг/л	сонячне світло	2 год	*20·10 <sup>-3</sup> хв-1	[19]

NiPTi-PP (10 кульок)	МС 0.2 мг/л	УФ-світло	2 год	29	[20]
PCLf+TiO <sub>2</sub> (0.25 г)	АО7 10 мг/л	сонячне світло	24 год	100	[27]
Polystyrene-TiO <sub>2</sub> (PST) (12 мас.%)	РБС 10 мг/л	УФ-світло	1.5 год	100	[21]
TiO <sub>2</sub> (20 мас.)/EV (200 мг)	ДЧ 50 мг/л	УФ-світло	6 год	*2.1·10 <sup>-1</sup> хв-1	[5]
B0.57-N-TiO <sub>2</sub> /EP (2 г/л)	РБ 2.5 мг/л	УФ-світло	3 год	94	[23]
TiO <sub>2</sub> наноліст (TNS) (100 мг)	КЧ 10 мг/л	сонячне світло	12 год	100	[24]
TiO <sub>2</sub> (82)/LDPE (1 г)	МС 0.16 ммоль/л	сонячне світло	4 год	100	[25]
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -CNF (182 мг CNFs + 50 мг g- C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	РБ 5 мг/л	видиме світло	6 год	95	[3]
TiO <sub>2</sub> -SA (50 мас.)/PT (1.0 г/л)	КЧ 10 мг/л	сонячне світло	2.5 год	98.2	[26]
HGMSHT (0.5 г)	РБ 5 мг/л	сонячне світло	4 год	96	[11]

\* константа швидкості реакції

**Висновки.** За останні десятиліття плаваючі нанокompatитні фотокаталізатори на основі TiO<sub>2</sub> привернули значну увагу науковців зі всього світу. Виявлено, що їх розповсюджене застосування може призвести до використання сонячної енергії для зменшення забруднення довкілля. Тому, наступні дослідження повинні бути зосереджені на розробці та оптимізації високоефективного ширококутового поглинання світла фотокаталізатором для покращення ефективності використання сонячної енергії. Майбутня стратегія розвитку нанокompatитних фотокаталізаторів, полягає в іммобілізації активних матеріалів на різних легких підкладках: перліт, вермикуліт, скляні кульки, полімери, пробка та графіт. Зокрема, активне використання ефективних та стабільних плаваючих нанокompatитних фотокаталізаторів дозволить покращити якість води та сприятиме очищенню навколишнього середовища.

#### Список використаних джерел:

- [1] A.M. Nasir, J. Jaafar, F. Aziz, N. Yusof, W.N.W. Salleh, A.F. Ismail, M. Aziz, A review on floating nanocomposite photocatalyst: Fabrication and applications for wastewater treatment, *J. Water Process Eng.* 36 (2020) 101300. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101300>.
- [2] Z. Xing, J. Zhang, J. Cui, J. Yin, T. Zhao, J. Kuang, Z. Xiu, N. Wan, W. Zhou, Recent advances in floating TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts for environmental application, Elsevier B.V., 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.005>.
- [3] P.R. Anusuyadevi, A. V. Riazanova, M.S. Hedenqvist, A.J. Svagan, Floating photocatalysts for effluent refinement based on stable pickering cellulose foams and graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), *ACS Omega.* 5 (2020) 22411–22419. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02872>.
- [4] X. Wang, X. Wang, J. Zhao, J. Song, C. Su, Surface modified TiO<sub>2</sub> floating photocatalyst with PDDA for efficient adsorption and photocatalytic inactivation of *Microcystis aeruginosa*, *Water Res.* 131 (2018) 320–333. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.062>.
- [5] L.C.R. Machado, C.B. Torchia, R.M. Lago, Floating photocatalysts based on TiO<sub>2</sub> supported on high surface area exfoliated vermiculite for water decontamination, *Catal. Commun.* 7 (2006) 538–541. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2005.10.020>.
- [6] J. Song, X. Wang, Y. Bu, X. Wang, J. Zhang, J. Huang, R.R. Ma, J. Zhao, Photocatalytic enhancement of floating photocatalyst: Layer-by-layer hybrid carbonized chitosan and Fe-N-codoped TiO<sub>2</sub> on fly ash cenospheres, *Appl. Surf. Sci.* 391 (2017) 236–250. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.021>.
- [7] H. Xue, Y. Jiang, K. Yuan, T. Yang, J. Hou, C. Cao, K. Feng, X. Wang, Floating photocatalyst of B-N-TiO<sub>2</sub>/expanded perlite: a sol-gel synthesis with optimized mesoporous and high photocatalytic activity, *Sci. Rep.* 6 (2016) 2–10. <https://doi.org/10.1038/srep29902>.
- [8] T. Wang, Y. Li, J. hao Pan, Y. ling Zhang, L. guang Wu, C. ying Dong, C. juan Li, Alcohol solvothermal reduction for commercial P25 to harvest weak visible light and fabrication of the resulting floating photocatalytic spheres, *Sci. Rep.* 9 (2019) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-50457-w>.
- [9] H. Han, R. Bai, Buoyant photocatalyst with greatly enhanced visible-light activity prepared through a low temperature hydrothermal method, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 2891–2898.

© Л.І. Никулуй, І.П. Яремій, С.А. Федосов



<https://doi.org/10.1021/ie801362a>.

[10] J. Zhang, X. Wang, X. Wang, J. Song, J. Huang, B. Louangsouphom, J. Zhao, Floating photocatalysts based on loading Bi/N-doped TiO<sub>2</sub> on expanded graphite C/C (EGC) composites for the visible light degradation of diesel, *RSC Adv.* 5 (2015) 71922–71931. <https://doi.org/10.1039/c5ra12783a>.

[11] J. Wang, B. He, X.Z. Kong, A study on the preparation of floating photocatalyst supported by hollow TiO<sub>2</sub> and its performance, *Appl. Surf. Sci.* 327 (2015) 406–412. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.112>.

[12] M. Długosz, P. Zmudzki, A. Kwiecień, K. Szczubiałka, J. Krzek, M. Nowakowska, Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous solution using a floating TiO<sub>2</sub>-expanded perlite photocatalyst, *J. Hazard. Mater.* 298 (2015) 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.05.016>.

[13] C. Shifu, C. Gengyu, Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using floating photocatalyst TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>/beads by sunlight, *Sol. Energy.* 79 (2005) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.10.006>.

[14] H. Qiu, J. Hu, R. Zhang, W. Gong, Y. Yu, H. Gao, The photocatalytic degradation of diesel by solar light-driven floating BiOI/EP composites, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 583 (2019) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123996>.

[15] N. Hidayah, M. Idris, J. Rajakumar, K.Y. Cheong, B.J. Kennedy, T. Ohno, A. Yamakata, H.L. Lee, Titanium Dioxide/Polyvinyl Alcohol/Cork Nanocomposite: A Floating Photocatalyst for the Degradation of Methylene Blue under Irradiation of a Visible Light Source, *ACS Omega.* 6 (2021) 14493–14503. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01458>.

[16] P. Huo, Y. Yan, S. Li, H. Li, W. Huang, Floating photocatalysts of fly-ash cenospheres supported AgCl/TiO<sub>2</sub> films with enhanced Rhodamine B photodecomposition activity, *Desalination.* 256 (2010) 196–200. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.01.012>.

[17] S. Varnagiris, M. Urbonavicius, S. Sakalauskaite, R. Daugelavicius, L. Pranevicius, M. Lelis, D. Milcius, Floating TiO<sub>2</sub> photocatalyst for efficient inactivation of *E. coli* and decomposition of methylene blue solution, *Sci. Total Environ.* (2020) 137600. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137600>.

[18] M. Sboui, M.F. Nsib, A. Rayes, M. Swaminathan, A. Houas, TiO<sub>2</sub>-PANI/Cork composite: A new floating photocatalyst for the treatment of organic pollutants under sunlight irradiation, *J. Environ. Sci.* (2017) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.11.024>.

[19] F. Magalha, R.M. Lago, Floating photocatalysts based on TiO<sub>2</sub> grafted on expanded polystyrene beads for the solar degradation of dyes, *Sol. Energy.* 83 (2009) 1521–1526. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2009.04.005>.

[20] S. Nijpanich, Y. Kamimoto, T. Hagio, R. Ichino, Preparation of a floating photocatalyst via electroless Ni-P-TiO<sub>2</sub> composite plating on polypropylene balls for wastewater treatment, *J. Water Environ. Technol.* 17 (2019) 131–140. <https://doi.org/10.2965/jwet.18-039>.

[21] S. Das, H. Mahalingam, Reusable floating polymer nanocomposite photocatalyst for the efficient treatment of dye wastewaters under scaled-up conditions in batch and recirculation modes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 94 (2019) 2597–2608. <https://doi.org/10.1002/jctb.6069>.

[22] M. Zendezhaban, M. Ashjari, S. Sharifnia, Preparation of floatable TiO<sub>2</sub>/poly(vinyl alcohol)-alginate composite for the photodegradation of ammonia wastewater, *Int. J. Energy Res.* 44 (2020) 2150–2163. <https://doi.org/10.1002/er.5072>.

[23] X. Wang, X. Wang, W. Wang, J. Zhang, Z. Gu, L. Zhou, J. Zhao, Enhanced visible light photocatalytic activity of a floating photocatalyst based on B-N-codoped TiO<sub>2</sub> grafted on expanded perlite, *RSC Adv.* 5 (2015) 41385–41392. <https://doi.org/10.1039/c5ra06056g>.

[24] A.K. Nair, D. Roy George, N. Jos Baby, M. Reji, S. Joseph, Solar dye degradation using TiO<sub>2</sub> nanosheet based nanocomposite floating photocatalyst, *Mater. Today Proc.* 46 (2021) 2747–2751. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.481>.

[25] F. Magalhães, F.C.C. Moura, R.M. Lago, TiO<sub>2</sub>/LDPE composites: A new floating photocatalyst for solar degradation of organic contaminants, *Desalination.* 276 (2011) 266–271. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.061>.

[26] M. Sboui, M.F. Nsib, A. Rayes, T. Ochiai, A. Houas, Application of solar light for photocatalytic degradation of Congo red by a floating salicylic acid-modified TiO<sub>2</sub>/palm trunk photocatalyst, *Comptes Rendus Chim.* 20 (2017) 181–189. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.12.007>.

[27] D. Marković, S. Milovanović, Ž. Radovanović, I. Zizovic, Z. Šaponjić, M. Radetić, Floating Photocatalyst Based on Poly(ε-caprolactone) Foam and TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Removal of Textile Dyes, *Fibers Polym.* 19 (2018) 1219–1227. <https://doi.org/10.1007/s12221-018-8148-5>.