

PACS numbers: 61.80.Ba, 61.82.Rx, 77.84.Cg, 78.67.Rb, 81.16.Pr, 81.20.Fw, 82.50.Hr

Структурні та фотохімічні характеристики гібридних каталізаторів $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ /мікроволастоніт, одержаних золь–гель-методом

О. В. Зінченко, В. Д. Єжова, О. Л. Толстов

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48,
02155 Київ, Україна

Фотоактивні $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -композити одержано *in situ* золь–гель-методом шляхом осадження суміші $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ та $\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ на поверхню мікро-нізованого природнього CaSiO_3 (воластоніту) з їхньою подальшою конденсацією. Подальше температурне оброблення композитного шару сприяє сполученню ортокислот і формуванню наноструктурованих матеріалів. Використання SiO_2 -вмісних сполук, зокрема органосиланів і Калій силікату, що відіграють роль сполучних і структурних модифікаторів фази TiO_2 , забезпечує формування гібридних дисперсних каталізаторів, будову яких підтверджено даними ІЧ-Фур'є-спектроскопії. За даними рентгенофазової аналізи встановлено формування фази нанокристалічного TiO_2 анатазної кристалічної модифікації, вміст якої перевищує 70%. Дані порометрії свідчать, що наноструктуровані зразки є мікропористими матеріалами з питомою поверхнею у $60\text{--}225\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ і об'ємом мікропор від 2 до $30\text{ мм}^3\cdot\text{г}^{-1}$. Оцінка ефективності одержаних композитних фотокаталізаторів у лабораторних умовах під опроміненням УФ-світлом у динамічних умовах та у реальних умовах у статичному режимі під опроміненням сонячним і розсіяним денним світлом продемонструвала їхню високу фотохімічну активність в реакції окиснення барвників метиленового блакитного (МБ) та нігрозину. Для фотокаталізаторів під опроміненням УФ-світлом характерною є висока швидкість деструкції (ν_{cp}) барвника МБ, що сягає $7,2\text{ моль}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{год}^{-1}$. У випробуванні фотокаталітичної активності композитів у вигляді покриттів, нанесених на інертний субстрат, було показано, що одержані покриття під дією сонячного освітлення демонструють величину ν_{cp} близько $0,115\text{ нмоль}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{доба}^{-1}$ (для МБ) і до $0,06\text{ нмоль}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{доба}^{-1}$ (для промислового барвника нігрозину). Одержані результати свідчать про можливість практичного використання одержаних фотокаталізаторів для виготовлення пристроїв для очищення стічних вод від органічних забруднювачів, а також для одержання покриттів, здатних до са-

моочищення для внутрішнього та зовнішнього застосування.

Photoactive $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composites are fabricated *via in situ* sol-gel approach by deposition of as-prepared mixture of orthotitanic ($\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) and orthosilicic ($\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) acids onto a surface of micronized natural mineral CaSiO_3 (wollastonite) followed by their condensation. Thermal treatment of the raw composite layer activates deep condensation of orthoacids and leads to the formation of nanostructured composite materials. Using SiO_2 precursors, namely, organosilicon compounds and potassium silicate playing the role of binders and structure modifiers of TiO_2 phase, provides the formation of hybrid-powdered catalysts. The hybrid structure of the composite catalysts is considered by FTIR spectroscopy. The results of WAXS demonstrate an appearance of nanocrystalline TiO_2 anatase phase with crystalline phase content of up to 70%. Porosity measurements of the composites show a formation of nanostructured materials with well-defined microporous structure, which is characterized by surface area in the range of $60\text{--}225 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and micropore volume of $2\text{--}30 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Evaluation of efficacy of produced composite photocatalysts in laboratory conditions under the dynamic regime and irradiation by UV-light as well as in environmental conditions in the static regime and under irradiation by direct solar light or scattered daylight demonstrate high photochemical activity in the oxidation reaction of methylene blue (MB) and nigrosine dyes. The photocatalysts are characterized by a high degradation rate (ν_{av}) of MB dye under UV-illumination that reaches $7.2 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$. Testing the photocatalytic coatings fabricated by spray-drying approach of powdered catalysts on inert substrate demonstrates appropriate activity as well. The degradation rate (ν_{av}) value of the coatings under direct solar-light illumination reaches $0.115 \text{ nmol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ (for MB dye) and $0.06 \text{ nmol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ (for industrial nigrosine dye). Thus, the results evidence of perspectives of practical uses of produced photocatalysts for manufacturing of cartridges for purification and decontamination of wastewater as well as for producing self-cleaning coatings for internal and external uses.

Ключові слова: TiO_2 , воластоніт, композити, структура, властивості, фотокаталітичне очищення.

Key words: TiO_2 , wollastonite, composites, structure, properties, photocatalytic decontamination.

(Отримано 15 червня 2023 р.)

1. ВСТУП

Розробка нових високодисперсних фотохімічно активних матеріалів і покриттів на їхній основі є актуальним завданням впродовж багатьох років [1–3]. Незважаючи на тенденцію пошуку нових каталізаторів на основі сполук Ti, Zn, Cd, Ce, Bi, W, Mo та

ін., найбільша увага незмінно надається фотокаталізаторам на основі TiO_2 , його комбінації з модифікаторами (Au, Ag, Pt, Pd, N, Si), іншими функціональними сполуками, а також гібридним матеріалам на його основі [3–5].

Серед низки гібридних матеріалів на основі TiO_2 , композити $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ мають найбільші перспективи застосування завдяки хемічній стабільності, спрощеній технології одержання та високій фотохімічній активності. В процесі фотокаталітичної деструкції разом з мінералізацією також відбувається часткове окиснення та гідрофілізація органічних речовин, що поліпшує ефективність поверхонь, здатних до самоочищення. Водночас додавання до складу фотокаталізаторів SiO_2 зберігає достатній рівень гідрофільності поверхні каталізаторів внаслідок високої щільності $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ -груп [6, 7]. Гібридні покриття $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, одержані золь-гель-методом, мають підвищену кислотність внаслідок наявності структурних фрагментів SiO_4 , що сприяє поліпшенню адсорбції радикалів $\text{OH}^\bullet$ та йонів OH^- і зростанню гідрофільності їхньої поверхні [8]. Як результат, активується процес сорбції молекул H_2O та десорбції продуктів руйнування органічних сполук-забруднювачів. Підвищити гідрофільність фотокаталізаторів також можна, збільшуючи густину поверхневих OH -груп під час модифікування TiO_2 сполуками Al та Zn.

Додатковою функцією SiO_2 в процесі утворення TiO_2 -вмісних композитів є контроль реакції конденсації й росту наночастинок TiO_2 . В результаті взаємодії між $\equiv\text{Ti}-\text{OH}$ - і $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ наночастинок гідратованих олігомерних форм відповідних ортокислот відбувається утворення гібридних зв'язків $\equiv\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}\equiv$, що в подальшому підвищує фотоактивність нанокристалів TiO_2 . Крім того, олігомери ортокремніевої кислоти виконують функцію сполучного, що з'єднує нанокристали TiO_2 , а їхні аморфна структура та полідисперсність підвищують пористість і поліпшують доступність каталітичних центрів таких композитів у фотокаталітичних процесах [9]. Цей процес позитивно впливає на питому поверхню та кількість каталітичних центрів $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -композитів. Такий підхід до створення фотокаталізаторів з кристалічною фазою TiO_2 , що мають невпорядковану будову як результат сполучення складових різної природи та функціональності [10], є відомим і широко використовується для підвищення фотохімічної активності композитних каталізаторів.

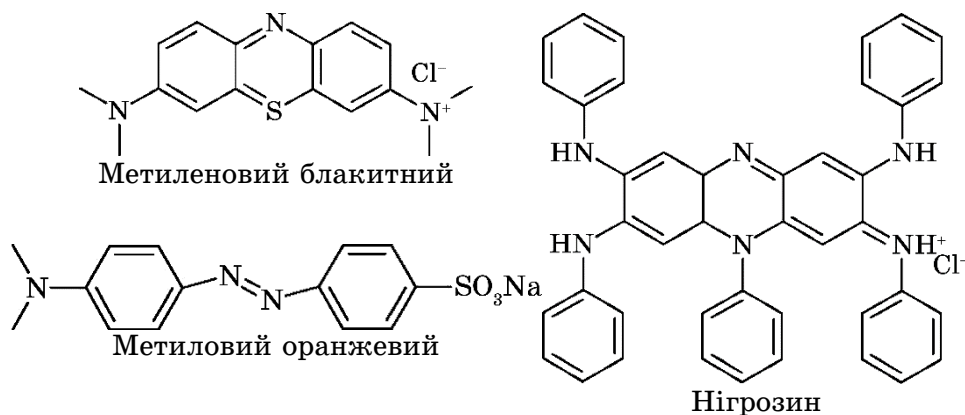
Перспективність використання SiO_2 для створення фотокаталізаторів відображено у великій кількості досліджень з цієї проблематики [3, 5, 11–14]. Активного розвитку водночас набув новий підхід із заміною широко застосованих нестабільних органічних похідних Силіцію [15] на стабільні неорганічні модифікатори [16], штучні SiO_2 -вмісні матеріали (пірогенний SiO_2 , силікаге-

лі, аерогелі, скло) [7, 17, 18] та природні силікатні мінерали — глини, бентоніти, шпати, цеоліти, кварц [19–22]. Важливими перевагами субстратів природнього походження є можливість ефективного використання TiO_2 за його осадження на субстрат у вигляді тонкого шару та, за потреби, модифікування поверхні субстрату. Зокрема, введення $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ композиту в цементну суміш надає їй помітні фотокаталітичні властивості, а сполучення кількох компонентів з різними функціями (конструкційними, в'язальними, каталітичними, захисними тощо) поліпшує стабільність фотокаталітичних поверхонь до впливу кліматичних чинників [19]. Дисперсні композити $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, одержані піролізою з біогенного SiO_2 , демонструють задовільну ефективність деструкції органічних забруднювачів [20]. Контрольоване осадження шару TiO_2 на природні алюмосилікати уможливорює одержати шаруваті каталізатори для очищення кислотних стічних вод [21]. Автори багатьох робіт відзначають, що мінеральні субстрати не погіршують фотохімічні характеристики каталізаторів, натомість дають змогу застосувати відомі способи модифікування TiO_2 для підвищення активності фотокаталізаторів, в тому числі у видимій області спектру [22]. Але слід зазначити відомий факт, що деякі неорганічні сполуки та йони, наприклад Na^+ , що присутні в більшості природніх мінералів, здатні погіршувати фотохімічні властивості TiO_2 -вмісних каталізаторів [23, 24]. Одним з природніх субстратів з високим потенціалом застосування для одержання фотокаталізаторів є мінерал воластоніт — природній CaSiO_3 , що не містить йони Na^+ , натомість може містити слідові кількості інших елементів (Fe, Mg, Mn), що можуть бути потенційними модифікаторами кінцевих фотоактивних систем. Формування зовнішнього шару на поверхні інертних природніх носіїв має й економічне підґрунтя, оскільки уможливорює спростити метод одержання та зменшити витрату компонентів, призначених для створення каталізаторів, із збереженням їхньої ефективності.

В більшості досліджень для визначення фотохімічної активності каталізаторів використовують стандартні (модельні) органічні забруднювачі — водорозчинні барвники: метиленовий блакитний (МБ), метиловий оранжевий, родамін тощо, що уможливорює спростити вивчення процесів фотохімічного окиснення під дією фотокаталізаторів. Але ці барвники не є еталонними сполуками-забруднювачами, оскільки, по-перше, не завжди зустрічаються у відходах промисловості та, по-друге, завдяки особливостям хімічної будови, зокрема здатності до окиснення у достатньо м'яких умовах, повноцінно не відтворюють потенційні можливості каталізаторів. На відміну від «еталонних» барвників, є потенційно небезпечні органічні сполуки, що активно використовуються в промислових процесах і поява яких у природньому середовищі

несе потенційну шкоду довкіллю. Однією з таких органічних сполук є барвник нігрозин, що є продуктом окиснення аніліну. Завдяки особливій хемічній структурі нігрозин важко піддається глибокій деструкції, особливо в природніх умовах, що є головним критерієм його небезпеки для навколишнього середовища.

Спираючись на сучасні досягнення в області фотоактивних композитів $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, спрямування матеріалознавства на ресурсозбереження й економічну доцільність промислової синтези композитних каталізаторів, в даній роботі запропоновано спосіб одержання нових гібридних фотокаталізаторів $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ з використанням перспективного природнього субстрату — мінералу воластоніту та гідрофільних SiO_2 -вмісних структурних модифікаторів і сполучних, досліджено структурні, сорбційні та фотохімічні характеристики дисперсних композитів, а також перевірено кінетичні параметри фотохімічної активності одержаних каталітично активних наноструктурованих покриттів у природніх умовах, для чого було застосовано метод УФ-вид-спектроскопії на відбивання.



2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для одержання фотоактивних композитів використали Титан(IV) хлорид TiCl_4 (95%) та водний розчин NH_3 (28%). Як вихідні компоненти для одержання гідратованої форми ортокремнієвої кислоти, структурного модифікатора та неорганічного сполучного, було обрано частково гідролізований $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ (продукт ЕС-40; вміст SiO_2 — 40%) і водний розчин Калій силікату K_2SiO_3 (36%; $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 3,05$). Як органічні сполуки-забруднювачі, використовували барвник метиленовий блакитний (МБ) і промисловий барвник, що використовують у шкіряному виробництві, — нігрозин чорний. Як мінеральний субстрат використовували мікронізований природній мінерал воластоніт (B^{MB} ; марка Миволл

15–96; вміст SiO_2 — 49,2% мас.; середній лінійний розмір частинок або діаметер волокон — 12 ± 7 мкм). Як субстрат для покриття фотокаталізатором, використовували очищену цементно-бетонну поверхню — основний тип поверхні промислових і житлових приміщень, придатний для нанесення декоративних і функціональних покриттів.

Дисперсні композитні фотокаталізатори одержано конденсацією гідратованих форм ортотитанової (H_4TiO_4) та ортокремнієвої (H_4SiO_4) кислот з подальшим осадженням конденсованого гібридного гідрозолу на поверхню мікронізованого воластоніту. Згідно з методикою, до водного розчину TiCl_4 за інтенсивного перемішування додавали певну кількість розчину амоніаку для часткової нейтралізації суміші; далі вводили воластоніт та ЕС-40 як модифікатор (SiO_2^{EC}), додавали залишкову кількість NH_3 для повної нейтралізації суміші та витримували за 90°C протягом 2 год для завершення процесів конденсації й осадження. За використання модифікатора K_2SiO_3 ($\text{SiO}_2^{\text{K}_2\text{SiO}_3}$) амоніак не використовували внаслідок високої лужности розчину Калій силікату, а інші стадії процесу були аналогічними. Одержані дисперсні композити відділяли центрифугуванням, промивали дистильованою водою для видалення йонів Cl^- , сушили за температури у 90°C та кальцинували за 400°C впродовж 1 год.

Для одержання покриттів до 10% мас. водної дисперсії композитів додавали 5% мас. ЕС-40 і за допомогою методу напорошення наносили потрібний шар покриття на цементно-бетонну поверхню, чергуючи процес нанесення з сушкою (spray drying) за кімнатної температури. За обраних умов одержаний шар покриття мав товщину у 100 ± 20 мкм.

Хемічну будову вихідних складових і композитів вивчали методом ІЧ-спектроскопії на приладі Bruker TENSOR 37 в діапазоні ν від 4000 до 400 см^{-1} . Рентгенофазову (РФА) структуру композитів досліджено методом ширококутної рентгенографії з використанням рентгенівської камери IPM-1 і CuK_α -випромінювання, монохроматизованого Ni-фільтром, та визначено ступінь кристалічності ($X_{\text{кр}}$) і середній розмір нанокристалів TiO_2 композитів ($D_{\text{кр}}$). Питому поверхню ($S_{\text{пит}}$) й об'єм мікропор ($V_{\text{мікро}}$) зразків композитів оцінювали за методом BET на аналізаторі KELVIN 1042. Сорбційні характеристики композитів у водному середовищі по відношенню до органічних молекул визначали методом фотометрії шляхом темної адсорбції 50 мкМ-розчину барвника МБ упродовж 3 год. Адсорбційна місткість дисперсних матеріалів ($\chi_{\text{МБ}}$ [μмоль·г⁻¹]) є важливою характеристикою активності поверхонь фотокаталізаторів.

Фотохемічну активність каталізаторів перевірено на органічних забруднювачах — барвниках МБ та нігрозині з використан-

ням методу УФ-вид-спектрометрії у режимах поглинання та відбивання. Модельні дослідження фотокаталітичної дії композитів проводили методом фотометрії для $\lambda = 670$ нм за зменшенням концентрації МБ ($\Delta C_{\text{МБ}}$ [μмоль·г⁻¹]) за час опромінення. За методикою наважку композиту масою у 0,05 г диспергували у 40 мл 0,05 мМ водного розчину МБ та піддавали УФ-опроміненню (джерело — комплекс ламп Philips TLK 40W105 загальною потужністю у 300 Вт, $I = 1,26$ мВт·см⁻², $\lambda_{\text{макс}} = 365$ нм). За результатами досліджень визначали швидкість фотодеструкції ($v_{\text{ср}}$ [μмоль·г⁻¹·год⁻¹]) барвників. За відсутності каталізатора фотодеградація МБ в даних умовах не відбувалася.

Дослідження фотохімічних характеристик покриттів проводили за наступною методикою. На покриття наносили розчин барвника (еквівалент 3 нмоль), сушили за кімнатної температури та піддавали опроміненню за двох режимів. *Фотокаталітичний режим 1* — пряме сонячне світло 3 год. ($E_{\text{ср}} = 0,145$ мВт·см⁻²), розсіяне денне світло 9 год. ($E_{\text{ср}} = 0,024$ мВт·см⁻²). *Фотокаталітичний режим 2* — розсіяне денне світло 12 год. ($E_{\text{ср}} = 0,024$ мВт·см⁻²). Енергетичні параметри опромінення, розраховані як середній показник 5 мірянь упродовж кожного періоду освітлення (пряме сонячне освітлення, розсіяне денне освітлення) за допомогою радіометра АТТ-1515 у спектральному діапазоні 320–390 нм, що є основним діапазоном поглинання для фотокаталізаторів на основі TiO₂ (фотохімічною активністю більшості TiO₂-вмісних каталізаторів для $\lambda > 400$ нм можна нехтувати). Тривалість фотокаталітичних випробувань для МБ складала 14 діб, для нігрозину — 21 добу. За результатами досліджень визначено середню та максимальну швидкість фотодеструкції барвників ($v_{\text{ср}}$ та $v_{\text{макс}}$ відповідно [нмоль·см⁻²·доба⁻¹]), а також питомий показник фотодеструкції барвників на 1 см² поверхні покриття (ΔC).

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Одержання гібридних фотокаталізаторів на основі TiO₂ за обраним методом є сукупністю процесів гідролізу TiCl₄ з перетворенням у дисперсну гідратовану форму ортотитанової кислоти (TiO₂· x H₂O) та її конденсації з частинками гідратованої ортокремнієвої кислоти SiO₂· y H₂O з утворенням гібридного гідрозолу, який внаслідок взаємодії з поверхнею воластоніту, що має поверхневу Si–ОН- і Са–ОН-функціональність [25], осаджуються у вигляді композитного шару на поверхню субстрату. Температурне оброблення сприяє дегідратації гідрозолу та конденсації складових з утворенням гібридних дисперсних фотокаталізаторів. Склад та основні характеристики одержаних композитів у високодисперсному стані наведено в табл. 1.

ТАБЛИЦЯ 1. Характеристики зразків дисперсних фотокаталізаторів.¹

Зразок	Модифікатор (мол)	Співвідношення $\text{TiO}_2\text{:V}_{\text{MBL}}\text{:мол}^{(1)}$, % мас.	РФА		Порометрія		Адсорбція (темнова) χ_{MB} , $\mu\text{моль}\cdot\text{г}^{-1}$	Ефективність фотодеструкції каталізаторів (3,5 год), $\mu\text{моль}\cdot\text{г}^{-1}$	Швидкість фотодеструкції MB, ν_{cp} , $\mu\text{моль}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{год}^{-1}$
			$X_{\text{кр}}$, %	$D_{\text{кр}}$, нм	$S_{\text{пит}}$, $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$	$V_{\text{микро}}$, $\text{мм}^3\cdot\text{г}^{-1}$			
B_{MB}	—	0:100:0	84	20,0	—	—	< 0,01	—	—
$\text{TiB}_{\text{MB}}^{-1}$	—	50:50:0	—	—	—	—	0,44	20,3	5,8
$\text{TiB}_{\text{MB}}^{-2}$	—	66,7:33,3:0	72	21,8	59,3	2,2	0,40	11,8	3,4
$\text{TiB}_{\text{MB}}^{-3}$	—	25:75:0	—	—	—	—	2,12	8,1	2,3
$\text{TiB}_{\text{MB}}\text{Si-4}$	SiO_2^{EC}	40:20:40	68	19,0	224,5	16,7	5,32	25,0	7,2
$\text{TiB}_{\text{MB}}\text{Si-4a}^{(2)}$	SiO_2^{EC}	40:20:40	—	—	—	—	3,64	< 1	—
$\text{TiB}_{\text{MB}}\text{Si-5}$	SiO_2^{EC}	20:40:40	—	—	—	—	0,12	2,3	0,7
$\text{TiB}_{\text{MB}}\text{Si-6}$	$\text{SiO}_2^{\text{K2SiO3}}$	20:40:40	74	19,5	181,7	30,1	6,12	14,7	4,2
$\text{TiB}_{\text{MB}}\text{Si-7}$	$\text{SiO}_2^{\text{K2SiO3}}$	60:20:20	71	18,9	87,7	3,0	1,24	20,4	5,8
$\text{TiB}_{\text{MB}}\text{Si-8}$	$\text{SiO}_2^{\text{K2SiO3}}$	25:50:25	—	—	164,6	10,5	5,08	16,2	4,6

Примітка: ¹вміст воластоніту та модифікатора вказано в перерахунку на SiO_2 ; ²гібридний композит без температурного оброблення (400°C).

Особливості хемічної будови композитних фотокаталізаторів вивчено за допомогою ІЧ-Фур'є-спектроскопії (рис. 1, а) [26, 27]. Якщо розглянути спектр субстрату (CaSiO_3 ; зразок 5), можна відзначити низький вміст поверхневих ОН-груп ($\nu_{\text{OHmax}} = 3458 \text{ см}^{-1}$) як результат щільної кристалічної будови мінералу та низький вміст адсорбованої води ($\nu_{\text{H}_2\text{Omax}} = 1635 \text{ см}^{-1}$), що є типовим для непористої структури воластоніту. Також можна спостерігати наявність CO_3^{2-} -йонів ($\nu_{\text{CO}_3\text{max}} = 1428 \text{ см}^{-1}$), що зазвичай є у складі природних мінералів. Також для мікрочастинок субстрату спостерігається низка смуг поглинання, що підтверджують структурні особливості силікатних матеріалів, а саме, наявність зв'язків О–Si–О з максимумами для 1081 см^{-1} (валентні місткові, $\nu_{\text{OSiO,bridge}}$) і 966 см^{-1} (валентні немісткові, $\nu_{\text{OSiO,non-bridge}}$), 921 і 900 см^{-1} (асиметричні та симетричні деформаційні, $\delta_{\text{OSiO,as}}$ та $\delta_{\text{OSiO,s}}$ відповідно). Додатково ідентифіковано зв'язки Si–O–Si, смуги коливань яких мають максимуми для 1060 і 1016 см^{-1} ($\delta_{\text{SiOSi,as}}$ і $\delta_{\text{SiOSi,s}}$), 681 і 644 см^{-1} ($\delta_{\text{SiOSi,as}}$ і $\delta_{\text{SiOSi,s}}$ відповідно), та смугу, типову для кристалічних силікатних структур для 472 см^{-1} . Крім того, ідентифіковано смуги деформаційних коливань силанольних Si–ОН-груп з максимумами для 566 і 509 см^{-1} та ν_{CaOSi} для 451 см^{-1} .

На ІЧ-спектрах композитів внаслідок формування розвиненої поверхні та пористої структури спостерігається підвищення вмісту поверхневих ОН-груп ($\nu_{\text{OH}} = 3450 \text{ см}^{-1}$) і адсорбованої води ($\nu_{\text{H}_2\text{O}} = 1635 \text{ см}^{-1}$). Наявність широкої комплексної смуги Si–O–Si в діапазоні $1250\text{--}1160 \text{ см}^{-1}$ і нової смуги δ_{OSiO} з максимумом для

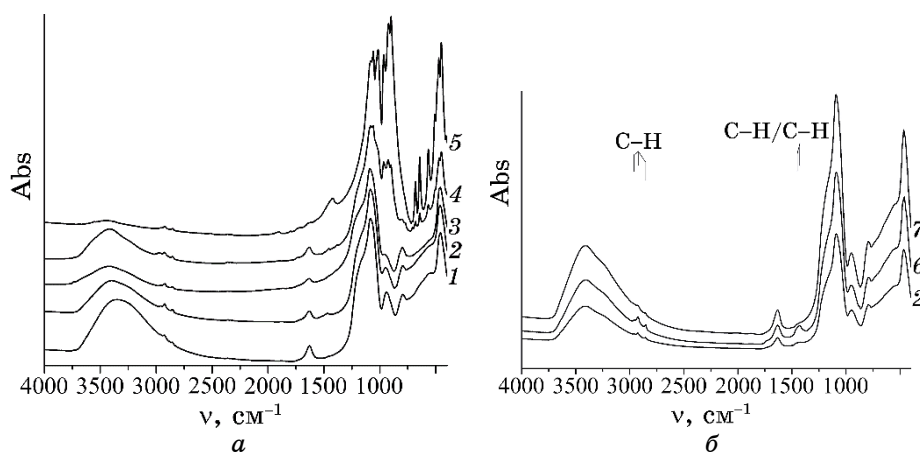


Рис. 1. ІЧ-Фур'є-спектри воластоніту та композитних фотокаталізаторів (а) і композиту $\text{TiB}^{\text{MB}}\text{Si-4}$ до та після опромінення за наявності МБ (б): $\text{TiB}^{\text{MB}}\text{Si-4a}$ (1), $\text{TiB}^{\text{MB}}\text{Si-4}$ (2), $\text{TiB}^{\text{MB}}\text{Si-7}$ (3), $\text{TiB}^{\text{MB}}\text{Si-6}$ (4), воластоніт (5), $\text{TiB}^{\text{MB}}\text{Si-4}$ з адсорбованим МБ (6), $\text{TiB}^{\text{MB}}\text{Si-4}$ після фотодеструкції МБ (7).²

793 cm^{-1} вказує на появу в складі композитів аморфного SiO_2 , що утворюється в результаті конденсаційних процесів за участю гідратованої форми ортокремніевої кислоти під час одержання $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -композитів. Крім того, на спектрах зразків у діапазоні $\nu > 800 \text{ cm}^{-1}$ ідентифіковано широку комплексну смугу коливань, що утворилася внаслідок суперпозиції смуг коливань зв'язків Si–O–Si воластоніту зі смугами Ti–O–Si з максимумом для 937 cm^{-1} і Ti–O–Ti для 797 cm^{-1} [28]. За температурного оброблення (кальцинування) композитів (зразки 2–4) відбувається видалення гідратної та сорбованої вод і часткова конденсація вільних Si–OH-груп [29] у поверхневому шарі композиту, що спричиняє помітне пониження інтегральної інтенсивності смуги ν_{OH} . Водночас природа кремнійвмісного модифікатора помітно не впливає на структурні характеристики гібридних систем.

На прикладі гібридного композиту $\text{TiB}^{\text{MB}}\text{Si-4}$ та барвника МБ (рис. 1, б і рис. 2, а) було досліджено послідовність стадій процесу фотокаталітичної деструкції органічних сполук каталізаторами даного типу. За диспергування дисперсного каталізатора в розчині барвника за відсутності освітлення спостерігається активна фаза адсорбції органічних молекул поверхнею частинок композиту, що можна спостерігати по появі у ІЧ-спектрі композиту відповідних смуг коливань (C–H і C–H/C–N; рис. 1, б, спектр 6). Варто вказати, що наявність смуг з дуже низькою інтенсивністю в області зазначених смуг C–H і C–H/C–N як на спектрах вихідного воластоніту, так і в ІЧ-спектрі композиту $\text{TiB}^{\text{MB}}\text{Si-4}$ після опромінення пов'язана з наслідками пробопідготовки.

Аналіза УФ-вид-спектрів поглинання розчинів МБ до та після адсорбції свідчить про значну різницю в концентрації барвника — майже зникають характерні для МБ основні смуги поглинання в УФ-діапазоні (246 і 291 нм) та у видимій області спектру (612 і 664 нм) (рис. 2, а, спектри 1 і 2 відповідно). Також під впливом УФ-опромінення в ІЧ-спектрі каталізатора з адсорбованим МБ зникають смуги коливань, притаманні барвнику, що свідчить про перебіг реакцій його окиснення на поверхні каталізатора та десорбції продуктів деструкції в об'єм розчину (рис. 1, б, спектр 7).

Аналіза спектру модельного розчину МБ після фотодеструкції свідчить про повне зникнення смуг поглинання МБ, але повної мінералізації молекул МБ за 1 год. УФ-опромінення не відбувається, оскільки окремі продукти деструкції залишаються в реакційному середовищі, що видно по наявності остаточного поглинання розчину в діапазоні $\lambda < 280 \text{ нм}$ (рис. 2, а, спектр 3). Слід відзначити, що відсутність смуги з $\lambda_{\text{макс}} = 246 \text{ нм}$ свідчить про руйнування ароматичного фенотіазольного ядра МБ [30] як одного з хемічно стабільних фрагментів молекули, що важко піддаються руйнуванню в природних умовах.

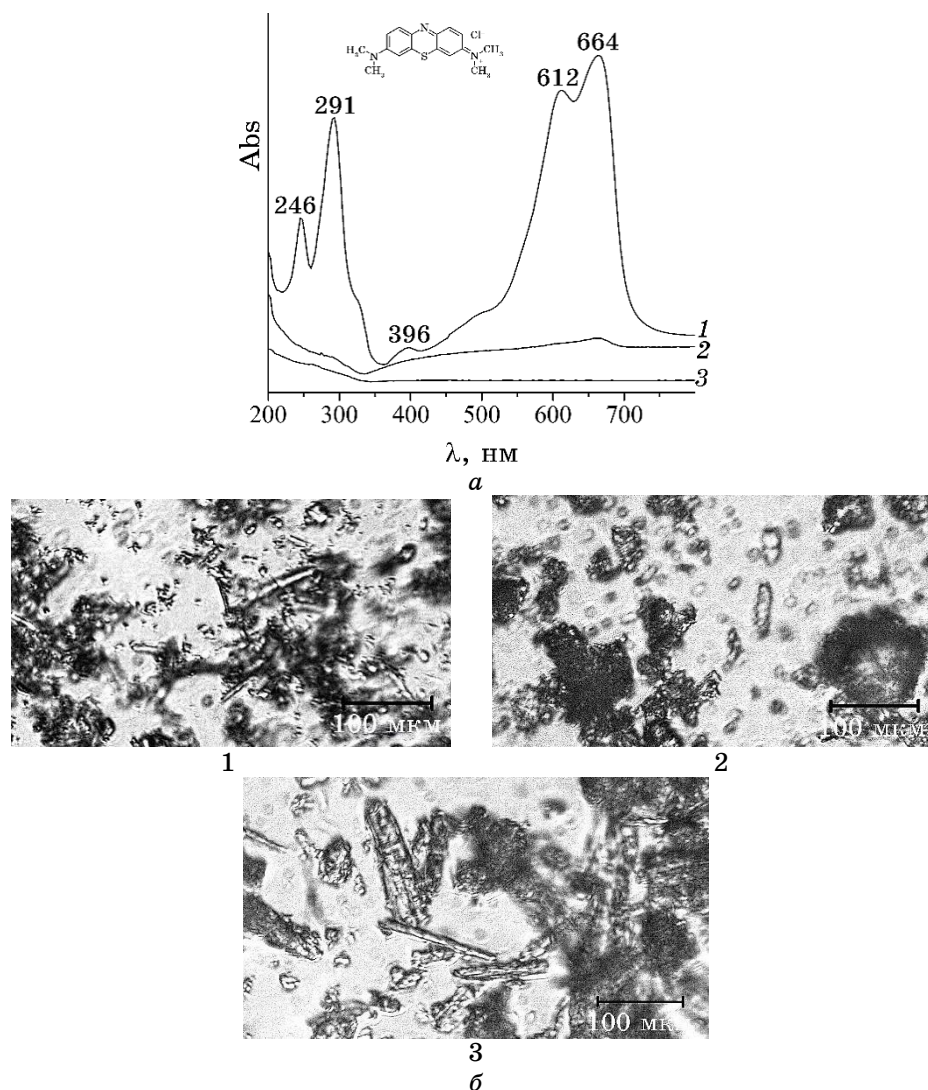


Рис. 2. УФ-вид-спектри поглинання (а) розчинів МБ: вихідний $5 \cdot 10^{-5}$ М (1), після темної адсорбції на TiB^{MB} -Si-4 (2), після фотодеструкції на TiB^{MB} -Si-4 (3); оптичні мікрофотографії (б) зразків: B^{MB} (1), TiB^{MB} -2 (2), TiB^{MB} -Si-6 (3).³

Аналіза мікрофотографій дисперсних композитів (рис. 2, б) демонструє збільшення лінійних розмірів частинок воластоніту від 7–10 мкм до 15–29 мкм (TiB^{MB} -2) і 19–37 мкм (TiB^{MB} -Si-6) за осадження на їхню поверхню гібридного шару $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. За цими даними приблизна товщина пористого каталітично активного шару на поверхні частинок складає 4–12 мкм і залежить від

співвідношення компонентів. Але тенденція до агрегації поверхнево-модифікованих мікрочастинок воластоніту на стадії сушки та кальцинування зразків композитів погіршує точність мірянь.

Розглядаючи взаємозв'язок між адсорбційною та фотохімічною активностями, а також рентгенофазовою та пористою будовами гібридних композитів, можна визначити певні ознаки перспективних композитних фотокаталізаторів (табл. 1). Для таких матеріалів, одержаних за запропонованим методом, характерне зменшення середнього розміру нанокристалів (< 20 нм) та ступеня кристалічності ($< 75\%$). Крім того, кристалічна фаза TiO_2 композитних каталізаторів складається переважно з анатазної модифікації (рефлекс для $2\Theta = 25,4^\circ$; рис. 3, а), а відносний вміст модифікації рутилу точно визначити неможливо внаслідок його малого вмісту. Необхідно зазначити, що однією з ключових особливостей, що визначають ефективність каталізаторів, є їхня пориста будова. Результати порометрії свідчать, що використання SiO_2 -вмісних сполучних забезпечують високі значення питомої поверхні та задовільний об'єм мікропор ($10\text{--}30$ мм³/г) у порівнянні з композитом $\text{TiB}^{\text{MB}}\text{-2}$, одержаним осадженням TiO_2 на поверхню воластоніту за відсутності структурних модифікаторів. Збільшення вмісту TiO_2 по відношенню до модифікатора також приводить до компактування складових композиту в процесі конденсації ($\text{TiB}^{\text{MB}}\text{Si-7}$) та погіршення його пористості. Отже, для низки дисперсних $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -композитів, зокрема $\text{TiB}^{\text{MB}}\text{Si-4}$ та $\text{TiB}^{\text{MB}}\text{Si-6}$, характерними є високий рівень темної адсорбції барвника, що сягає $5\text{--}6$ $\mu\text{моль}\cdot\text{г}^{-1}$, спричинений пористою будовою матеріалу, одержаного золь-гель-методом за підвищеного вмісту сполучного (SiO_2 -вмісного модифікатора), а також підвищені швидкість і ефективність фотодеструкції барвника, що сягають 7 $\mu\text{моль}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{год}^{-1}$ і 25 $\mu\text{моль}\cdot\text{г}^{-1}$ відповідно. Натомість окремі зразки каталізаторів, як от $\text{TiB}^{\text{MB}}\text{-1}$, $\text{TiB}^{\text{MB}}\text{-2}$ та $\text{TiB}^{\text{MB}}\text{Si-7}$, характеризуються низьким рівнем адсорбції барвника із задовільними параметрами фотохімічної активності, що можна пов'язати з підвищеним вмістом TiO_2 , велика кількість якого в процесі одержання композитів сприяє компактуванню в процесі конденсації ортокислот і, відповідно, послаблює пороутворення зі збереженням високої кількості каталітичних центрів у поверхневому шарі композиту. За відсутності температурного оброблення композит з аморфним поверхневим шаром $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ($\text{TiB}^{\text{MB}}\text{Si-4a}$) характеризується високим рівнем функціоналізації поверхні (підвищений вміст Ti-OH- та Si-OH- груп), завдяки чому має поліпшені сорбційні властивості до полярних органічних молекул, але за відсутності кристалічної фази TiO_2 фотохімічна активність майже не проявляється.

Узагальнюючи експериментальні дані з фотохімічних властивостей дисперсних композитів в модельних умовах, можна ствер-

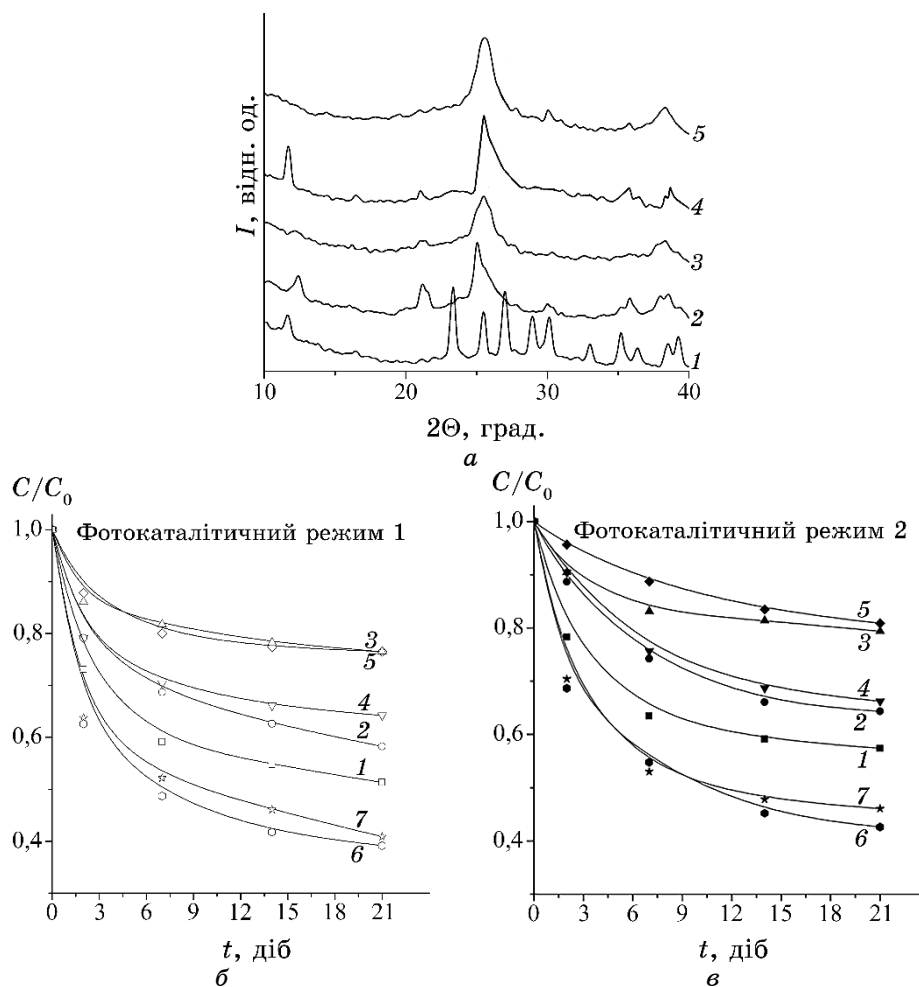


Рис. 3. Дифрактограми ширококутного розсіяння Рентгенових променів (а) воластоніту та його композитів: B^{MB} (1), TiB^{MB-2} (2), $TiB^{MB}Si-4$ (3), $TiB^{MB}Si-6$ (4), $TiB^{MB}Si-7$ (5); кінетичні криві фотодеградації ($C/C_0(t)$) нігрозину на поверхні покриттів за різних умов опромінення (б) і (в): TiB^{MB-1} (1), TiB^{MB-2} (2), TiB^{MB-3} (3), $TiB^{MB}Si-4$ (4), $TiB^{MB}Si-5$ (5), $TiB^{MB}Si-6$ (6), $TiB^{MB}Si-7$ (7).⁴

джувати, що гібридні системи мають задовільну активність.

Та найцікавішим було визначити, чи зберігають фотохімічні характеристики композитні каталізатори в умовах, наближених до реальних — у вигляді покриттів. Для цього було застосовано метод УФ-вид-спектроскопії в режимі відбивання для вивчення кінетики фотохімічного окиснення барвників на поверхні каталітично активних композитних покриттів. Дані мірювання фотохімічної активності покриттів гібридних композитів наведено в табл. 2.

Результати свідчать, що, незважаючи на низькі енергетичні характеристики опромінення в обох режимах дослідження композитних покриттів ($0,145 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ і $0,024 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ за різних умов експерименту), загальні тенденції, одержані в модельних умовах для дисперсних каталізаторів, зберігаються. Для покриттів на основі високоактивних композитів показники загального рівня фотодеструкції барвників мають значення $1,2\text{--}1,6 \text{ нмоль} \cdot \text{см}^{-2}$ із $\nu_{\text{ср}} = 0,09\text{--}0,12 \text{ нмоль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{доба}^{-1}$ (для МБ) і $1,0\text{--}1,2 \text{ нмоль} \cdot \text{см}^{-2}$ із $\nu_{\text{ср}}$ близько $0,05\text{--}0,06 \text{ нмоль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{доба}^{-1}$ (для нігрозину) під час *фотокаталітичного режиму 1*. Невелику різницю у показниках ΔC барвників можна пояснити різною тривалістю проведення мірянь (МБ — 14 діб, нігрозин — 21 доба). Теоретичне значення тривалості окиснення барвників за визначеними показниками $\nu_{\text{ср}}$, розраховане за даними швидкості фотодеструкції, становить $17,5\text{--}23$ доби (для МБ) і $34,5\text{--}43,5$ доби (для нігрозину). За відсутності прямого сонячного світла (*фотокаталітичний режим 2*) показники ΔC і $\nu_{\text{ср}}$ понижуються до $0,9\text{--}1,2 \text{ нмоль} \cdot \text{см}^{-2}$ і $0,07\text{--}0,09 \text{ нмоль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{доба}^{-1}$ (для МБ) та до $0,8\text{--}1,1 \text{ нмоль} \cdot \text{см}^{-2}$ і $0,04\text{--}0,05 \text{ нмоль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{доба}^{-1}$ (для нігрозину). Теоретичний час розкладання барвників за даних умов зростає на $5\text{--}15$ діб і $2\text{--}6$ діб для МБ і нігрозину відповідно.

Незважаючи на відносно низькі показники $\nu_{\text{ср}}$, слід відмітити істотну відмінність в умовах проведення випробувань у порівнянні з модельним експериментом. В модельному дослідженні міряння фотокаталітичної активності проводили за високої потужності опромінення та в динамічних дифузійно-сприятливих умовах, що передбачає участь більшості каталітичних центрів на поверхні частинок композитів, а також поліпшені умови процесів сорбції/десорбції барвників і продуктів їхніх перетворень. Натомість під час міряння активності покриттів у фотокаталітичному процесі бере участь певна частка поверхні частинок композиту, а процес деструкції органічних сполук відбувається у статичних умовах, що не забезпечує дифузійний обмін барвника та продуктів його перетворення із зовнішнім середовищем до досягнення мінералізації органічних молекул. Сукупність негативних чинників впливу на процес фотокаталітичної деструкції органічних сполук значно знижує активність покриттів, одержаних з високоактивних композитних каталізаторів.

Детальна аналіза кінетичних кривих фотодеструкції нігрозину на покриттях (рис. 3, б, в) свідчить, що за проведення мірянь активності в енергодефіцитному *фотокаталітичному режимі 2* для більшості композитів (або для малоактивних зразків $\text{TiB}^{\text{MB}}\text{-3}$ та $\text{TiB}^{\text{MB}}\text{Si-5}$ з низьким вмістом TiO_2 за *фотокаталітичного режиму 1*) спостерігається «отруєння каталізатора» — падіння $\nu_{\text{ср}}$ через $14\text{--}17$ діб від початку експерименту.

ТАБЛИЦЯ 2. Кінетичні параметри фотокаталітичної деструкції барвників на покриттях гібридних композитів.⁵

Зразок	Фотокаталітичний режим 1				Фотокаталітичний режим 2			
	$v_{\text{ср}},$ нмоль·см ⁻² ·доба ⁻¹	$v_{\text{макс}},$ нмоль·см ⁻² ·доба ⁻¹	$\Delta C,$ нмоль·см ⁻²		$v_{\text{ср}},$ нмоль·см ⁻² ·доба ⁻¹	$v_{\text{макс}},$ нмоль·см ⁻² ·доба ⁻¹	$\Delta C,$ нмоль·см ⁻²	
Метиленовий блакитний								
TiB ^{MB} -1	0,088	0,55	1,24		0,067	0,40		0,93
TiB ^{MB} -2	0,057	0,19	0,79		0,044	0,09		0,62
TiB ^{MB} -3	0,064	0,28	0,90		0,039	0,07		0,55
TiB ^{MB} Si-4	0,118	0,36	1,62		0,089	0,28		1,24
TiB ^{MB} Si-5	0,025	0,04	0,34		0,017	0,04		0,24
TiB ^{MB} Si-6	0,054	0,17	0,76		0,039	0,12		0,55
TiB ^{MB} Si-7	0,096	0,34	1,34		0,079	0,31		1,10
Нігрозин								
TiB ^{MB} -1	0,056	0,36	1,18		0,051	0,30		1,08
TiB ^{MB} -2	0,058	0,37	1,22		0,055	0,31		1,14
TiB ^{MB} -3	0,022	0,12	0,47		0,018	0,04		0,38
TiB ^{MB} Si-4	0,034	0,21	0,72		0,032	0,10		0,67
TiB ^{MB} Si-5	0,022	0,14	0,47		0,020	0,10		0,41
TiB ^{MB} Si-6	0,040	0,21	0,83		0,034	0,11		0,71
TiB ^{MB} Si-7	0,046	0,27	0,97		0,041	0,22		0,85

Зазначене пов'язане з «екрануванням» поверхні композитів із низькою концентрацією каталітичних центрів від УФ-опромінення продуктами неповного окиснення барвника (поліциклічними молекулами з високим ступенем ароматичности та карбонізованими продуктами). Даний ефект було помічено під час дослідження фотодеструкції обох барвників, але найбільш істотним він виявився саме для нігрозину завдяки більшій окисативній стійкості його молекул. Дійсно, якщо розглянути хемічну будову нігрозину, видно, що для його молекул характерний високий ступінь ароматичности та схильність до конденсації за глибокого окиснення з утворенням поліциклічних структур, яким притаманна здатність поглинати УФ- і видиме світло у широкому спектральному діапазоні. Для високоактивних композитів у динамічних режимах досліджень і за використання менш окисативно стійких сполук (як МБ) ефект «отруєння каталізатора» помічено не було.

4. ВИСНОВКИ

В результаті проведеної роботи одержано композитні фотокаталізатори шляхом осадження гідрозолів з конденсованих гідратованих форм ортотитанової й ортокремнійової кислот на поверхню природнього Кальцій силікату — воластоніту. Обрані умови одержання композитів уможливають одержати матеріали з гібридною будовою, в якій SiO_2 виконує роль сполучного та структурного модифікатора, що сприяє утворенню пористих композитних матеріалів з поліпшеними здатністю до адсорбції молекул органічних речовин і фотохімічною активністю. Результати дослідження продемонстрували важливість стадії сорбції–десорбції в процесі фотокаталітичного окиснення органічних сполук, що дає змогу досягти швидкість фотодеструкції метиленового блакитного в модельних умовах УФ-опромінення до $4,2\text{--}7,2\text{ }\mu\text{моль}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{год}^{-1}$. Під час проведення мірянй фотокаталітичної активності покриттів в умовах, наближених до реальних (пряме сонячне або розсіяне денне освітлення), для чого для кількісної оцінки каталітичної активності TiO_2 -вмісних каталізаторів було використано метод УФ-вид-спектроскопії на відбивання, середня швидкість фотодеструкції органічних сполук помітно знижується і сягає $0,12\text{ нмоль}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{доба}^{-1}$ для МБ та $0,06\text{ нмоль}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{доба}^{-1}$ для промислового забруднювача нігрозину за часткового опромінення сонячним світлом. В енергодефіцитних умовах за відсутности прямого сонячного опромінення ці показники складають $0,09$ і $0,05\text{ нмоль}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{доба}^{-1}$ для МБ і нігрозину відповідно. Загальна ефективність фотокаталітичної деструкції органічних забруднювачів у зазначених умовах теж знижується й дорівнює $1,24\text{--}1,62$ та

0,97–1,22 нмоль·см⁻² для МБ і нігрозину відповідно, що пов'язане з різницею в інтенсивності джерел опромінення, відсутністю дифузійного обміну органічних молекул і продуктів деструкції їх, участю у фотохімічних процесах обмеженої частки каталітично активних центрів поверхні композиту тощо. Але, незважаючи на зазначені відмінності, створені гібридні композити та покриття на їхній основі продемонстрували ефективність як фотокаталітично активні поверхні, здатні до самоочищення, та можливість використання їх для видалення небезпечних забруднювачів у промисловості та побуті за різних режимів освітлення.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. X. Chen and S. S. Mao, *Chem. Rev.*, **107**: 2891 (2007); <https://doi.org/10.1021/cr0500535>
2. K. P. Gopinath, N. V. Madhav, A. Krishnan, R. Malolan, and G. Rangarajan, *J. Environ. Manag.*, **270**: 110906 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110906>
3. O. L. Stroyuk and S. Ya. Kuchmy, *Theoret. Experim. Chem.*, **56**, No. 3: 143 (2020); <https://doi.org/10.1007/s11237-020-09648-0>
4. C. Liu, Y. Li, and Q. Duan, *Appl. Surf. Sci.*, **503**: 144111 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144111>
5. N. I. Romanovska, P. A. Manoryk, N. I. Ermokhina, P. S. Yaremov, and V. M. Grebennikov, *Theoret. Experim. Chem.*, **55**, No. 5: 345 (2019); <https://doi.org/10.1007/s11237-019-09627-0>
6. V. F. Matyushov, A. L. Tolstov, P. S. Yaremov, and V. G. Ilyin, *Theoret. Expim. Chem.*, **49**, No. 5: 333 (2013); <https://doi.org/10.1007/s11237-013-9334-6>
7. M. Zhang, E. Lei, R. Zhang, and Z. Liu, *Surface Interfaces*, **16**: 194 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.10.005>
8. K. Guan, *Surface Coat Technol.*, **191**: 155 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.02.022>
9. K. Balachandaran, *Int. J. Eng. Sci. Technol.*, **2**, No. 8: 3695 (2010); <http://www.ijest.info/docs/IJEST10-02-08-66.pdf>
10. Z. Bielan, A. Sulowska, S. Dudziak, K. Siuzdak, J. Ryl, and A. Zielinska-Jurek, *Catalysts*, **10**: 672 (2020); <https://doi.org/10.3390/catal10060672>
11. S. Varnagiris, M. Urbonavicius, S. Sakalauskaite, R. Daugelavicius, and D. Milcius, *Sci. Total Environ.*, **720**: 137600 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137600>
12. E. Loccufier, K. Deventer, D. Manhaeghe, S. W. H. Van Hulle, and K. De Clerck, *Chem. Eng. J.*, **387**: 124143 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124143>
13. Q. Li and F.-T. Li, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **284**: 102275 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102275>
14. E. I. Cedillo-González, J. M. Hernández-López, J. J. Ruiz-Valdés, V. Barbieri, and C. Siligardi, *Construct. Build. Mater.*, **237**: 117692 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117692>
15. A. Matsuda, T. Matoda, and T. Kogure, *Chem. Mater.*, **17**: 749 (2005); <https://doi.org/10.1021/cm048135h>

16. N. Negishi, M. Sugawara, Y. Miyazaki, Y. Hiram, and S. Koura, *Water Res.*, **150**: 40 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.11.047>
17. E. P. Ferreira-Neto, M. A. Worsley, and U. P. Rodrigues-Filho, *J. Environ. Chem. Eng.*, **7**, No. 5: 103425 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103425>
18. G. J. Rincyn and E. J. La Motta, *Heliyon*, **5**, No. 6: e01966 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01966>
19. D. Wang, P. Hou, D. Stephan, S. Huang, and X. Cheng, *Construct. Build Mater.*, **241**: 118124 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118124>
20. I. Fatimah, N. I. Prakoso, I. Sahroni, M. M. Musawwa, and O. Muraza, *Heliyon*, **5**, No. 11: e02766 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02766>
21. A. S. Yusuff, I. I. Olateju, and O. A. Adesina, *Materialia*, **8**: 100484 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100484>
22. V. Wongso, C. J. Chen, A. Razzaq, N. A. Kamal, and N. S. Sambudi, *Appl. Clay Sci.*, **180**: 105158 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105158>
23. H. Xie, N. Li, B. Liu, J. Yang, and X. Zhao, *J. Phys. Chem. C*, **120**, No. 19: 10390 (2016); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01730>
24. M. E. Kurtoglu, T. Longenbach, and Yu. Gogotsi, *Int. J. Appl. Glass Sci.*, **2**, No. 2: 108 (2011); <https://doi.org/10.1111/j.2041-1294.2011.00040.x>
25. S. Sanna, W. G. Schmidt, and P. Thissen, *J. Phys. Chem. C*, **118**: 8007 (2014); <https://doi.org/10.1021/jp500170t>
26. C. Paluszkiwicz, M. Blazewicz, J. Podporska, and T. Gumula, *Vibrat. Spectr.*, **48**: 263 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2008.02.020>
27. A. M. Hofmeister and J. E. Bowey, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **367**: 577 (2006); <https://doi.org/10.1111/j.1365-2966.2006.09894.x>
28. V. A. Zeitler and C. A. Brown, *J. Phys. Chem.*, **61**, No. 9: 1174 (1957); <https://doi.org/10.1021/ac60132a615>
29. A. Burneau, O. Barres, J. P. Gallas, and J. C. Lavalley, *Langmuir*, **6**, No. 8: 1364 (1990); <https://doi.org/10.1021/la00098a008>
30. B. Brem, E. Gal, L. Găină, L. Silaghi-Dumitrescu, E. Fischer-Fodor, C. I. Tomuleasa, A. Grozav, V. Zaharia, L. Filip, and C. Cristea, *Int. J. Mol. Sci.*, **18**: 1365 (2017); <https://doi.org/10.3390/ijms18071365>

*Institute of Macromolecular Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
48, Kharkivs'ke Shose,
UA-02155 Kyiv, Ukraine*

¹ TABLE 1. Basic characteristics of powdered photocatalysts.

² Fig. 1. FTIR spectra of wollastonite, composite photocatalysts (a), and TiB^{MB}Si-4 composite before and after irradiation in the presence of MB dye (b): TiB^{MB}Si-4a (1), TiB^{MB}Si-4 (2), TiB^{MB}Si-7 (3), TiB^{MB}Si-6 (4), wollastonite (5), TiB^{MB}Si-4 with adsorbed MB dye (6), TiB^{MB}Si-4 after photodecomposition of MB (7).

³ Fig. 2. UV-vis absorbance spectra of MB solutions (a): initial 5·10⁻⁵ M (1), after dark sorption process on TiB^{MB}Si-4 surface (2), after photodegradation on TiB^{MB}Si-4 surface (3); optical microphotographs (b) of the composites: B^{MB} (1); TiB^{MB}-2 (2); TiB^{MB}Si-6 (3).

⁴ Fig. 3. (a) WAXS scattering plots for wollastonite and the composites: B^{MB} (1), TiB^{MB}-2 (2), TiB^{MB}Si-4 (3), TiB^{MB}Si-6 (4), TiB^{MB}Si-7 (5); (b) and (c) kinetic curves of nigrosine dye photodegradation (C/C₀(t)) at different irradiation conditions on a surface of the photocatalytic coatings: TiB^{MB}-1 (1), TiB^{MB}-2 (2), TiB^{MB}-3 (3), TiB^{MB}Si-4 (4), TiB^{MB}Si-5 (5), TiB^{MB}Si-6 (6), TiB^{MB}Si-7 (7).

⁵ TABLE 2. Kinetic parameters of photocatalytic degradation of the dyes on hybrid composite-based coatings.