

ПРИМЕНЕНИЕ АКТИВИРУЮЩИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ В ПОЛУЧЕНИИ TiO₂-ПИЛЛАРНОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА С УЛУЧШЕННЫМИ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**Н.Л. Овчинников, Н.М. Виноградов, Н.Е. Гордина, М.Ф. Бутман**

Николай Львович Овчинников (ORCID 0000-0003-1392-5996), Никита Максимович Виноградов, Михаил Федорович Бутман (ORCID0000-0001-6575-6958)*

Кафедра технологии керамики и электрохимических производств, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: ovchinnikovnl_1972@mail.ru, nikitavinogradov123@mail.ru, butman@isuct.ru *

Наталья Евгеньевна Гордина (ORCID 0000-0002-1067-4688)

Кафедра технологии неорганических веществ, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: gordinane@mail.ru

Предложен новый подход к получению высокоэффективного фотокатализатора - TiO₂-пилларного монтмориллонита - гидротермально активированной интеркаляцией полигидроксикомплексами титана механически диспергированной бентонитовой матрицы. Материал охарактеризован методами рентгеновской дифрактометрии, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного микроанализа, измерения дзета-потенциала. Использование непродолжительного (до 3 мин) механического диспергирования в планетарной мельнице существенно повышает емкость катионного обмена при интеркаляции, а полученные после отжига при 500 °С фотокатализаторы характеризуются значительно более высокими значениями удельной площади поверхности и суммарного объема пор по сравнению с механически необработанным и исходным монтмориллонитом, средним размером кристаллитов TiO₂ около 10 нм и содержанием анатаза свыше 90%. Механоактивация приводит к изменению ζ-потенциала частиц монтмориллонита от существенно отрицательной величины у исходного материала до практически нулевой, что является дополнительным аргументом более эффективной интеркаляции. Гидротермальная обработка приводит к появлению кораллоподобных образований оксида титана на поверхности монтмориллонита, а после механической обработки они существенно увеличиваются в размерах. Адсорбционные и фотокаталитические свойства исследованы в кварцевом реакторе на примере красителя родамин Б. Полная фотокаталитическая деструкция красителя достигалась в течение примерно 100 мин (начальная концентрация 40 мг/л, количество фотокатализатора 1 г/л, мощность УФ-лампы 250 Вт). Кинетика адсорбции описана моделями псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Кинетика фотокатализа описана моделью Ленгмюра-Хиниельвуда. Высокая фотоактивность объясняется как улучшением текстурных свойств, так и возникновением дополнительных фотокаталитических центров благодаря дефектной структуре механически активированного монтмориллонита.

Ключевые слова: фотокатализ, оксид титана, монтмориллонит, гидротермальный синтез, механоактивация

APPLICATION OF ACTIVATING INFLUENCES IN OBTAINING TiO₂-PILLARED MONTMORILLONITE WITH IMPROVED PHOTOCATALYTIC PROPERTIES

N.L. Ovchinnikov, N.M. Vinogradov, N.E. Gordina, M.F. Butman

Nikolay L. Ovchinnikov (ORCID 0000-0003-1392-5996), Nikita M. Vinogradov, Mikhail F. Butman (ORCID 0000-0001-6575-6958)*

Department of Ceramics Technology and Electrochemical Production, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: ovchinnikovnl_1972@mail.ru nikitavinogradov123@mail.ru, butman@isuct.ru*

Natalya E. Gordina (ORCID 0000-0002-1067-4688)

Department of Technology of Inorganic Substances, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: gordinane@mail.ru

A new approach to the obtaining of a highly efficient photocatalyst - TiO₂-pillared montmorillonite – by hydrothermally activated intercalation of mechanically dispersed bentonite matrix with the polyhydroxocomplexes of titanium is proposed. The material was characterized by the X-ray diffractometry, low-temperature nitrogen adsorption-desorption, scanning electron microscopy, energy dispersive microanalysis, and zeta potential measurement. The use of short-term (up to 3 min) mechanical dispersion in a planetary mill significantly increases the capacity of cation exchange during intercalation, and the photocatalysts obtained after annealing at 500 °C are characterized by significantly higher values of specific surface area and total pore volume compared with mechanically untreated and initial montmorillonite. The average size of TiO₂ crystallites is about 10 nm and the content of anatase is over 90%. Mechanical activation leads to a significant change in the ζ-potential of montmorillonite particles from a significantly negative value in the source material to almost zero, which is an additional argument for more efficient intercalation. Hydrothermal treatment leads to the appearance of coral-like formations of titania on the surface of montmorillonite, and after mechanical treatment they significantly increase in size. Adsorption and photocatalytic properties were studied in a quartz reactor using the rhodamine B dye as example. Complete photocatalytic destruction of the dye was achieved within about 100 min (initial concentration of 40 mg/l, amount of photocatalyst 1 g/l, UV lamp power 250 W). Adsorption kinetics is described by pseudo-first and pseudo-second order models. The kinetics of photocatalysis is described by the Langmuir-Hinshelwood model. The high photoactivity is explained both by the improvement of textural properties and the appearance of additional photocatalytic centers due to the defective structure of mechanically activated montmorillonite.

Key words: photocatalysis, titanium oxide, montmorillonite, hydrothermal synthesis, mechanical activation

Для цитирования:

Овчинников Н.Л., Виноградов Н.М., Гордина Н.Е., Бутман М.Ф. Применение активирующих воздействий в получении TiO₂-пилларного монтмориллонита с улучшенными фотокаталитическими свойствами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 5. С. 59–71. DOI: 10.6060/ivkkt.20236605.6798.

For citation:

Ovchinnikov N.L., Vinogradov N.M., Gordina N.E., Butman M.F. Application of activating influences in obtaining TiO₂-pillared montmorillonite with improved photocatalytic properties. *ChemChemTech [Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 5. P. 59–71. DOI: 10.6060/ivkkt.20236605.6798.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее перспективных современных фотокатализаторов является оксид титана в наноразмерном виде [1-3]. Однако непосредственное использование наночастиц TiO₂ связано с некоторыми ограничениями, такими как невысокая

адсорбционная способность и возможность агломерации частиц, что снижает его фотокаталитическую эффективность при деструкции поллютантов органического происхождения [4]. Чтобы преодолеть эти ограничения, получают композиты, в которых диоксид титана наносят на минеральные

матрицы, в качестве которых часто используют природные глинистые минералы [5-6] и, в частности, монтмориллонит (ММ) [7-10]. Строение ММ характеризуется трехслойным пакетом (2:1): два слоя кремнекислородных тетраэдров (Т), обращенные вершинами друг к другу, с двух сторон покрывают слой алюмогидроксильных октаэдров (О). Благодаря изоморфным замещениям (например, Al_3^+ на Si_4^+ в Т слое и/или Al_3^+ на Mg_2^+ в О слое), алюмосиликатные слои заряжены отрицательно, а положительные зарядокомпенсирующие ионы (противоионы) могут перемещаться в 2D межслоевом пространстве [11]. Слабая связь между слоями обуславливает значительную емкость катионного обмена. Это позволяет эффективно интеркалировать в межслоевое пространство ММ различные катионы неорганического происхождения.

Именно интеркаляция лежит в основе одного из перспективных методов модификации ММ диоксидом титана, называемого пилларированием [12]. Его суть заключается в проведении реакции ионного обмена межслоевых катионов ММ на положительно заряженные полигидрооксокомплексы титана или частицы золя и дальнейшей термической обработке с образованием нанокристаллов (пилларов) TiO_2 в межслоевом пространстве ММ [7, 13]. Результатом пилларирования является увеличение расстояния между алюмосиликатными слоями в структуре глинистого минерала и появление дополнительных микро- и мезопор. TiO_2 -пилларный ММ обладает высокоразвитой удельной поверхностью, улучшенной сорбционной способностью и демонстрирует высокую активность в различных фотокаталитических процессах, в том числе при фотолизе органических красителей [14].

Синтез интеркалянтов обычно проводят по растворной [15] или золь-гель методикам [16]. Для получения пилларов-кристаллитов TiO_2 с размером менее 20 нм и их равномерного распределения в матрице с сохранением ее упорядоченной структуры целесообразно использовать растворную методику. Кроме того, как нами было показано ранее [17], эффективность интеркаляции при этом подходе можно повысить благодаря ее гидротермальной интенсификации, что позволяет получать хорошо закристаллизованные TiO_2 -пиллары.

Другим направлением исследований, направленных на повышение эффективности интеркаляции полигидрооксокомплексов и, в конечном счете, на улучшение адсорбционных и фотока-

талитических свойств TiO_2 -пилларного ММ, может быть применение высокоэнергетических воздействий на минеральную матрицу. В частности, нами ранее было продемонстрировано, что предварительная кратковременная механическая обработка исходного монтмориллонита в планетарной мельнице оказывает значительное влияние на текстурные и адсорбционные свойства Al_{13} - и Al_{30} -пилларного монтмориллонита благодаря интенсификации ионного обмена [18, 19]. Сведения об использовании подобной процедуры для повышения фотокаталитической активности TiO_2 -пилларного ММ, насколько нам известно, в литературе отсутствуют, что является интересным и перспективным предметом исследования.

Целью настоящей работы являлось применение комбинации активирующих воздействий при получении TiO_2 -пилларного ММ, что подразумевает гидротермальную интеркаляцию полигидрооксокомплексами титана механически диспергированного монтмориллонита с последующим испытанием адсорбционных и фотокаталитических свойств на примере модельного красителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный материал

Используемый в данной работе монтмориллонит выделен из Даш-Салахлинского бентонита [20] методом седиментации. Его химический состав и состав обменных катионов приведен нами ранее [18]. Механоактивированный ММ (далее обозначается как АММ) получали в планетарно-центрибежной мельнице АГО-2С (Россия) с использованием высокопрочных циркониевых мелющих тел при постоянной скорости ротора 1500 об/мин; соотношение массы ММ и мелющих тел 7,5:1. Как и в нашей предыдущей работе [18], для достижения максимальной степени измельчения ММ без разрушения пакетов силикатных слоев время механоактивации составило 3 мин. По этой причине мы не проводили дополнительные исследования размеров глинистых частиц в суспензии, пользуясь выводами [18] о том, что у исходного ММ присутствуют три фракции: 0,1-0,2 мкм, 0,4-0,6 мкм (наиболее распространенная фракция) и 3-4 мкм, а после обработки в мельнице получается практически монофракционный состав со средним размером частиц около 0,1 мкм.

Интеркаляция и пилларирование

Интеркалирующие растворы, содержащие поликатионы титана, готовили при комнатной тем-

пературе гидролизом хлорида титана в соответствии с методикой [21]. Для этого к 6М раствору HCl покапельно добавляли $TiCl_4$ (Sigma Aldrich) до получения растворов с концентрацией по Ti^{4+} 4,92М (данная концентрация является предельно высокой для работы по растворной методике). Для дальнейшей интеркаляции растворы были разбавлены медленным добавлением деионизованной воды до получения растворов с остаточной концентрацией по Ti^{4+} 0,56М. Интеркалирующие растворы перед использованием подвергали старению в течение 3 ч при 20 °С, в результате чего происходило образование полигидроксикомплексов титана. По данным динамического рассеяния лазерного луча [17] габаритный размер гидроксикомплексов титана в интеркалирующем растворе составляет около 1,5 нм, что соответствует представлениям о полимерных формах поликатионов $[(TiO)_8(OH)_{12}]^{4+}$ [22, 23]. Интеркаляцию ММ и АММ полигидроксикомплексами титана проводили посредством ионного обмена в их 1%-ой водной суспензии при покапельном введении интеркалирующего раствора (10 ммоль Ti^{4+} /г ММ(АММ)) и интенсивном перемешивании на магнитной мешалке в течение 3 ч при 20 °С. Далее следовала стадия гидротермальной интенсификации интеркаляции в реакторе под давлением с фторопластовым стаканом в течение 5 ч при температуре 115 °С и давлении 170 кПа.

Пилларные материалы получали прокаливанием интеркалированных образцов в печи при температуре 500 °С (выбрана как оптимальная по результатам исследования [17]) в течение 3 ч. Далее они обозначены как TiO_2 -РММН и TiO_2 -РАММН, соответственно, для случаев исходных ММ и АММ.

Методы исследования

Измерение малоуглового рентгеновского рассеяния и рентгенофазовый анализ проводили, соответственно, на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-3 (НПП Буревестник, Россия) и Bruker D8 Advance (Bruker-AXS, Германия) с использованием CuK_{α} излучения ($\lambda = 0,154056$ нм). Анализ морфологии поверхности образцов был выполнен на сканирующем электронном микроскопе ИЕК-2 («Zeiss SUPRA 50VP», Германия). Элементный анализ поверхности образцов был выполнен на сканирующем электронном микроскопе VEGA3 SBH (Tescan, Чехия) с приставкой энергодисперсионной спектроскопии Oxford Instruments NanoAnalysis (Oxford Instruments NanoAnalysis Ltd., Великобритания). Дзета-потенциал тактоидов диспергирован-

ного монтмориллонита был измерен на анализаторе Zetasizer Nano («Malvern Instruments Ltd.», Великобритания). Порометрические измерения проводили методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP 2020 («Micromeritics», США); образцы перед проведением измерений были дегазированы при температуре 180 °С и остаточном давлении 5-10 Па в течение 3,5 ч.

Измерение адсорбции и фотокаталитической активности

Фотокаталитическую активность TiO_2 -РММН и TiO_2 -РАММН оценивали путем изучения скорости деструкции красителя RhB (Sigma-Aldrich) в водном растворе в реакторе из кварцевого стекла (рис. 1).

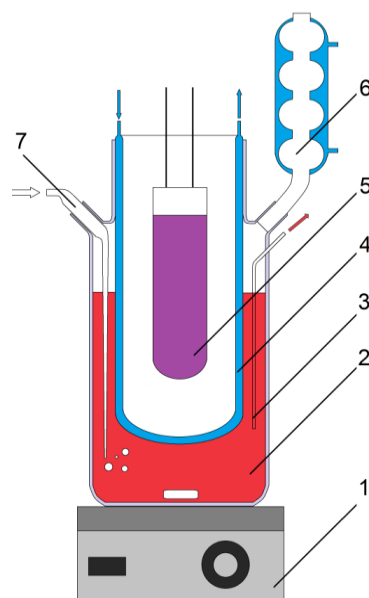


Рис. 1. Схема установки для фотокаталитических измерений. 1 – регулятор вращения (магнитная мешалка), 2 – реакционная колба, 3 – патрубок для отбора проб, 4 – стакан водяного охлаждения, 5 – УФ-лампа, 6 – холодильник, 7 – патрубок для подачи воздуха

Fig. 1. Scheme of setup for photocatalytic measurements. 1 – rotation regulator (magnetic stirrer), 2 – reaction flask, 3 – sampling pipe, 4 – water cooling glass, 5 – UV lamp, 6 – refrigerator, 7 – air supply pipe

Источником УФ-излучения служила ртутная лампа высокого давления мощностью 250 Вт с максимумом излучения при 365 нм. В каждом эксперименте в раствор красителя RhB объемом 500 мл с концентрацией 40 мг/л добавлялась навеска фотокатализатора в количестве 0,5 г. Реакционная смесь постоянно перемешивалась в течение заданного времени при постоянной температуре 25 °С с продувкой воздуха. Измерениям кинетики фотоде-

струкции красителя предшествовал 30-мин «темный» интервал времени для обеспечения адсорбционного равновесия, после чего включалась УФ лампа.

Отбор суспензии из реактора объемом 1 мл выполнялся через заданные интервалы. Далее раствор красителя отделяли от фотокатализатора путем центрифугирования при 8000 об/мин в течение 15 мин. Количество красителя в растворе после центрифугирования определяли с помощью спектрофотометра UV-Vis U-2001 (Hitachi, Япония), измеряя оптическую плотность на длине волны, соответствующей максимуму спектра поглощения RhB ($\lambda_{\max} = 554$ нм) [24]. Предварительное облучение раствора красителя УФ-излучением в течение 1 ч в отсутствие фотокатализатора показало, что значимых деколорирующих изменений за счет фотолитиза не происходит.

Изучение адсорбционного поведения RhB на пилярных материалах проводили в тех же условиях, что и при исследовании их фотокаталитической активности, но без УФ-излучения и продувки реакционного раствора воздухом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2а представлены малоугловые дифрактограммы TiO_2 -РММН и TiO_2 -РАММН вместе с исходным ММ. Как видно из рисунка, для пилярных образцов происходит типичное смещение характеристического пика исходного ММ при $2\Theta = 7,1^\circ$ в сторону малых значений 2Θ около $2,2^\circ$ (TiO_2 -РММН) и $2,1^\circ$ (TiO_2 -РАММН). Базальное расстояние d_{001} увеличивается в ряду: 1,26 нм (ММ), 4,20 нм (TiO_2 -РММН), 4,22 нм (TiO_2 -РАММН). Высокие величины d_{001} пилярных образцов, ранее также наблюдаемые в работах [25, 26], обусловлены, по мнению авторов [27, 28], не только простой интеркаляцией гидроксокомплексов титана, но и формированием особой пористой структуры, связанной с полимеризацией гидроксокомплексов в замкнутом межслоевом пространстве ММ, которая интенсифицируется в гидротермальных условиях.

На рис. 2б приведены результаты рентгенофазового анализа TiO_2 -РММН и TiO_2 -РАММН. В обоих случаях наблюдаются две фазы оксида титана – анатаз и рутил. Фаза кристобалита, присутствующего в небольшом количестве, наблюдалась также в [29] и является вторичным продуктом, образованным, по всей вероятности, в условиях синтеза с низким pH среды. Массовую долю кристаллитов рутила (X_R) определяли по соотношению вы-

соты пиков (101) анатаза (I_A) и (110) рутила (I_R) согласно уравнению [30]

$$X_R = \frac{1}{1 + 0,794 \frac{I_A}{I_R}} \quad (1)$$

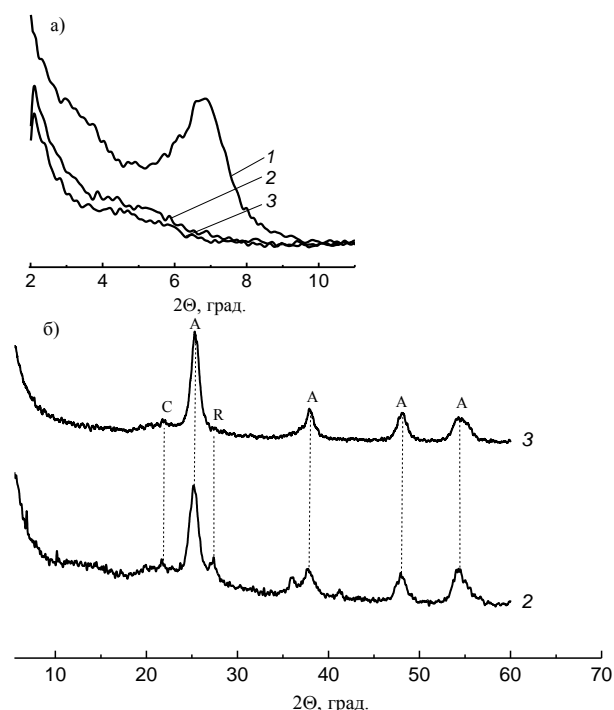


Рис. 2. Дифрактограммы малоуглового рассеяния (а) и анализа фаз (б). А, R и С обозначают, соответственно, фазы анатаза, рутила и кристобалита: 1 – ММ, 2 – TiO_2 -РММН, 3 – TiO_2 -РАММН

Fig. 2. Diffractograms of small-angle scattering (a) and phase analysis (b). A, R, and C denote the anatase, rutile, and cristobalite phases, respectively: 1 – MM, 2 – TiO_2 -PMMH, 3 – TiO_2 -PAMMH

Полученные соотношения фаз анатаз : рутил составили 80% : 20% (TiO_2 -РММН) и 94% : 6% (TiO_2 -РАММН).

Средний размер кристаллитов (L) анатаза был оценен, используя уравнение Шерера [31]:

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \Theta} \quad (2)$$

где k – безразмерный коэффициент формы частиц (0,94), λ – длина волны рентгеновского излучения, β – ширина рефлекса на полувысоте (в единицах 2Θ), Θ – угол дифракции, и составил 7,3 нм (TiO_2 -РММН) и 11,0 нм (TiO_2 -РАММН). Размерный фактор для кристаллитов-пиляров связан, во-первых, с эффективностью интеркаляции полигидроксокомплексов титана, и, во-вторых, с ранее упомянутыми процессами агрегации в межслоевом пространстве ММ, активируемыми в гидротермальных условиях. Меньший размер и практически мо-

нофракционный состав тактоидов ММ после диспергирования в мельнице благоприятствует катионному обмену, как было установлено нами ранее [18, 19]. Факт укрупнения пилларов можно также объяснить созреванием по-Оствальду [32]: их рост происходит за счет переконденсации, то есть через процесс растворения относительно небольших пилларов TiO_2 с последующим осаждением на пилларах большего размера, чему способствуют гидротермальные условия. По-видимому, чем больше гидроксокомплексов титана попадает в межслоевое пространство ММ, тем интенсивнее идет процесс переконденсации.

Известно, что увеличение размеров кристаллитов анатаза способствует уменьшению скорости рекомбинации электрон-дырочных пар и, тем самым, повышает их фотоактивность [33, 34].

Таким образом, в случае TiO_2 -РАММН мы получили как более высокую долю анатаза, обладающего повышенной фотоактивностью по сравнению с рутилом [35], так и более крупные кристаллиты этой фазы, что совокупно является аргументом в пользу повышения фотокаталитических свойств TiO_2 -РАММН по сравнению с TiO_2 -РММН.

Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота TiO_2 -РММН и TiO_2 -РАММН приведены на рис. 3а вместе с ММ и АММ с целью сравнения. Все изотермы характеризуются наличием петли капиллярно-конденсационного гистерезиса и относятся к IV типу по классификации IUPAC [36], что типично для материалов с мезопористой структурой. О наличии щелевидных и плоскопараллельных пор в полученных пилларных материалах свидетельствует форма петли гистерезиса, относящаяся к H3 типу [36].

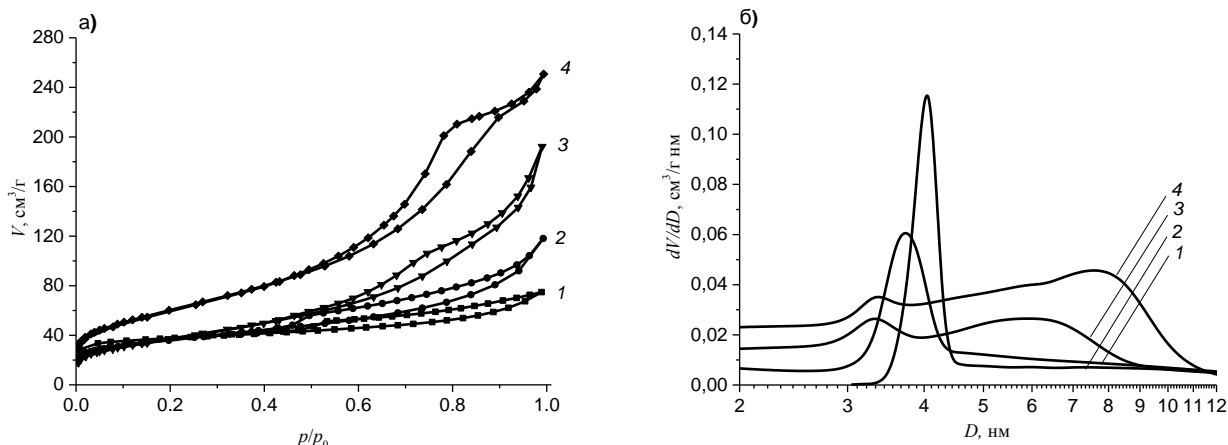


Рис. 3. Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б): 1 – ММ, 2 – АММ, 3 – TiO_2 -РММН, 4 – TiO_2 -РАММН
 Fig. 3. Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (б): 1 – ММ, 2 – АММ, 3 – TiO_2 -РММН, 4 – TiO_2 -РАММН

Таблица 1

Результаты порометрических измерений
 Table 1. Results of porosimetric measurements

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$ (m^2/g)	$\sum V_{\text{pore}}$ (cm^3/g)	D_{av} (nm)
ММ	96,0	0,170	7,00
АММ	118,0	0,180	6,20
TiO_2 -РММН	135,1	0,303	8,34
TiO_2 -РАММН	216,0	0,393	6,42

Десорбционная ветвь изотерм демонстрирует перегиб в диапазоне значений 0,45-0,5 отношения P/P_0 , что типично для слоистых материалов при использовании азота в качестве адсорбата [37, 38].

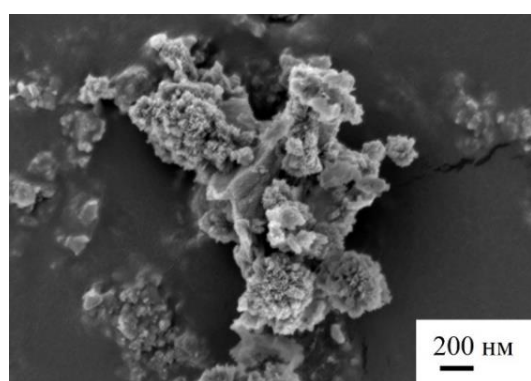
Значения площади удельной поверхности по БЭТ ($S_{\text{ВЕТ}}$), суммарного объема пор ($\sum V_{\text{pore}}$) и

среднего диаметра пор (D_{av}) (метод ВЖН) приведены в табл. 1, из которой можно видеть, что процесс пилларирования приводит к существенному увеличению величин $S_{\text{ВЕТ}}$ и $\sum V_{\text{pore}}$ по сравнению с исходными ММ и АММ; причем, TiO_2 -РАММН значительно превосходит TiO_2 -РММН по данным параметрам.

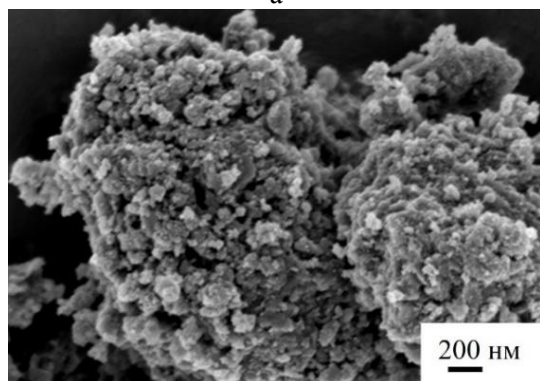
Анализ кривых распределения пор по размерам (рис. 3б) демонстрирует переход от узкого, унимодального характера распределения у исходных ММ и АММ к более широкому, бимодальному – у пилларных образцов. На наличие в пилларных образцах относительно крупных пор указывает и резкий подъем адсорбционных кривых при величинах P/P_0 , близких к 1 (рис. 3а). Отметим, что уменьшение величин D_{av} у TiO_2 -РАММН по сравнению

с TiO_2 -РММН (табл. 1) коррелирует с большим размером кристаллитов анатаза у TiO_2 -РАММН.

На рис. 4 представлены СЭМ изображения пилярных образцов TiO_2 -РММН и TiO_2 -РАММН. Их морфология имеет существенное сходство. На поверхности TiO_2 -РММН (рис. 4а) хорошо видны зарождающиеся кораллоподобные образования оксида титана. На поверхности TiO_2 -РАММН эти образования существенно увеличиваются в размерах. Такие профили поверхности, с одной стороны, визуально соответствуют повышенной пористости (табл. 1), а с другой стороны, объясняют превосходство текстурных параметров ($S_{\text{вет}}$ и $\sum V_{\text{pore}}$) в случае TiO_2 -РАММН.



а



б

Рис. 4. Изображения СЭМ образцов: TiO_2 -РММН (а), TiO_2 -РАММН (б)

Fig. 4. SEM images of samples: TiO_2 -RMMH (a), TiO_2 -RAMMH (б)

Элементный состав поверхности приведен в табл. 2. Из таблицы видно, что на поверхности пилярных материалов Ti является доминирующим металлом, значительно снижается доля алюминия и кремния по сравнению с исходным ММ, а щелочные и щелочноземельные элементы исчезают.

С одной стороны, вместе с результатами СЭМ это говорит о том, что значительная часть оксида титана в пилярных материалах находится на поверхности глинистых тактоидов, а не только в межслоевом пространстве ММ. С другой стороны,

- свидетельствует о максимально полном ионном обмене легких катионов (противоионов) на поликатионы титана в растворе.

Таблица 2

Результаты элементного анализа
Table 2. Elemental analysis results

Образец	Элемент, масс. %									
	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	Fe
ММ	64,26	1,43	2,06	6,59	21,19	0,18	0,16	0,51	0,30	3,31
TiO_2 -РММН	56,47	-	0,19	1,47	5,58	-	-	-	35,75	0,54
TiO_2 -РАММН	53,90	-	0,22	1,74	6,08	0,15	-	-	35,40	0,75

Кинетические кривые адсорбции RhB пилярными материалами представлены на рис. 5. Количество адсорбированного красителя (q_t , мг/г) на образце за время t рассчитывали по уравнению:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}, \quad (3)$$

где C_0 и C_t (мг/л) – начальная концентрация красителя и концентрация красителя в момент времени t (мин), V – объем раствора красителя (л), m – масса навески воздушно-сухого адсорбента (г).

Для описания кинетики адсорбции были использованы известные кинетические модели Ладгергена (псевдо-первого) [39] и Хо и Маккея (псевдо-второго) [40] порядков, которые могут быть представлены уравнениями, соответственно

$$Q_t = Q_e(1 - \exp^{-k_1 t}) \quad (4)$$

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t}, \quad (5)$$

где Q_t и Q_e – количество адсорбированного красителя на единицу массы сорбента при данном времени t (мг/г) и при равновесии, соответственно; k_1 и k_2 – константы скорости адсорбции псевдо-первого (мин^{-1}) и псевдо-второго порядка ($\text{г мг}^{-1}\text{мин}^{-1}$), соответственно.

Рассчитанные параметры моделей вместе с коэффициентом линейной корреляции R^2 представлены в табл. 3. Из таблицы видно, что данные модели (особенно псевдо-второго порядка), судя по величине R^2 , дают близкое к идеальному описание процесса адсорбции.

Обращает на себя внимание тот факт, что предельные значения адсорбционной емкости оказались очень близки: для TiO_2 -РММН она больше, чем для TiO_2 -РАММН, приблизительно на 3%. Этот результат, очевидно, противоречит результатам порометрии (табл. 1), согласно которым естественно было ожидать, что TiO_2 -РАММН, как адсорбент, будет демонстрировать более высокую

эффективность по сравнению с TiO_2 -РММН. По всей вероятности, такой результат является проявлением влияния конкурирующего фактора, в качестве которого предположительно выступает ζ -потенциал адсорбента. Результаты проведенных нами измерений средних значений ζ -потенциала показали, что данная величина для TiO_2 -РММН, равная -16,3 мВ, является значимо отрицательной, тогда как для TiO_2 -РАММН - близка к изоэлектрической точке: -0,5 мВ.

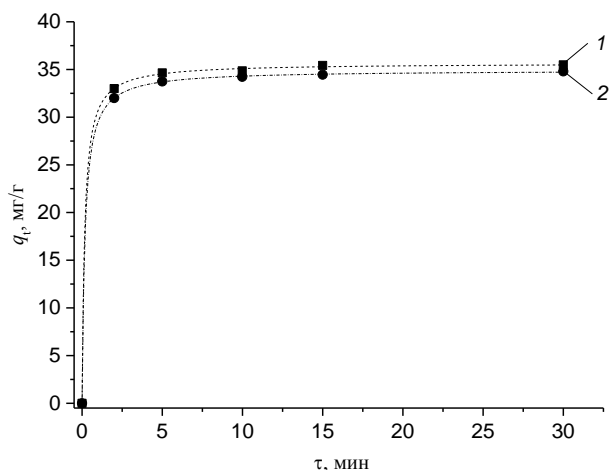


Рис. 5. Кинетические кривые адсорбции RhB:

1 – TiO_2 -РММН, 2 – TiO_2 -РАММНFig. 5. Kinetic curves of RhB adsorption: 1 – TiO_2 -РММН, 2 – TiO_2 -РАММН

Таблица 3

Параметры уравнений (4) - (6)

Table 3. Parameters of equations (4) - (6)

Кинетическая модель	Образцы	
	TiO_2 -РММН	TiO_2 -РАММН
<i>Адсорбция</i>		
<i>Лагергрена (псевдо-первый порядок)</i>	Уравнение (4)	
Q_e (мг г ⁻¹)	35,114	34,322
k_1 (мин ⁻¹)	1,401	1,342
R^2	0,999	0,999
<i>Хо и Маккея (псевдо-второй порядок)</i>	Уравнение (5)	
Q_e (мг г ⁻¹)	35,661	34,929
k_2 (г мг ⁻¹ мин ⁻¹)	0,174	0,157
R^2	1,000	1,000
<i>Фотокатализ</i>		
<i>Ленгмюра-Хиншельвуда (псевдо-первый порядок)</i>	Уравнение (6)	
K_{L-H}^{in}	0,0302	0,0991
R^2	0,9387	0,9917
K_{L-H}^{fin}	0,0149	0,0282
R^2	0,9852	0,9863

Учитывая то обстоятельство, что RhB относится к красителям катионного типа, отрицательный ζ -потенциал TiO_2 -РММН усиливает адсорбцию красителя на данном пилярном материале, компенсируя преимущества TiO_2 -РАММН в текстурных свойствах. Дополнительно в отношении результатов по ζ -потенциалу TiO_2 -РММН и TiO_2 -РАММН необходимо заметить следующее. Известно, что интеркаляция многозарядных аквакомплексов металлов заметно снижает по величине отрицательный ζ -потенциал исходного ММ [17-19]. У некоторых пилярных материалов происходит даже инверсия знака с «-» на «+». В нашем случае изменение величины ζ -потенциала от существенно отрицательной у TiO_2 -РММН до практически нулевой у TiO_2 -РАММН является дополнительным аргументом более эффективной интеркаляции аквакомплексов титана в межслоевое пространство ММ. Благодаря этому, как первопричине, мы и наблюдаем более развитую морфологию и высокую пористость TiO_2 -РАММН.

На рис. 6 представлены результаты фотокалитических измерений для пилярных материалов, а также показана фотодеструкция RhB коммерческим фотокатализатором Degussa P-25. Из рис. 6 видно, что по сравнению с двумя другими фотокатализаторами TiO_2 -РАММН демонстрирует очень высокую фотоактивность, которая объясняется рядом факторов. Прежде всего, это сравнительно высокие значения удельной площади поверхности и суммарного объема пор, более крупные кристаллиты TiO_2 и их фазовый состав с более высоким содержанием анатаза. Кроме того, важно обратить внимание на мнение авторов [9, 10], рассматривающих фотокатализаторы TiO_2 -монтмориллонит как единый гибридный материал с точки зрения механизма поверхностных фотокалитических реакций. Для TiO_2 -пилярного монтмориллонита такой подход однозначно обоснован, поскольку TiO_2 -пиляры сшиты химическими связями Si-O-Ti и Si-O-Al [17] с силикатными слоями ММ. Однако, авторы [9, 10] не конкретизируют типы возможных электронных центров фотоадсорбции и фотокатализа, которые для диоксида титана подробно рассмотрены, например, в [41]. Ключевую роль играют поверхностные анионные вакансии V_a^{+} с эффективным положительным зарядом, которые в результате захвата фотоэлектрона переходят в активные состояния, эквивалентные образованию поверхностного F^+ -центра. Такие центры при взаимодействии с электроноакцепторными молекулами, например, с кислородом, образуют каталитически активные адсорбционные

формы, включающие анион-радикал O_2^- [42]. Именно в данном контексте уместно отметить, что предварительная обработка ММ в планетарной мельнице способствует образованию поверхностных дефектов – кислородных вакансий [43-45], которые являются легко доступными ловушками для электронов, возникающих в зоне проводимости TiO_2 -пилларов при УФ-облучении в рамках концепции TiO_2 -пилларного ММ как единого гибридного материала. В целом, это приводит к существенному снижению скорости рекомбинации электрон-дырочных пар и усиливает фотоактивность катализатора. В дополнение к ранее приведенным аргументам в интерпретации повышения фотоактивности TiO_2 -РАММН по сравнению с TiO_2 -РММН фактор вклада увеличения точечных поверхностных дефектов V_a^+ , на наш взгляд, играет существенную роль.

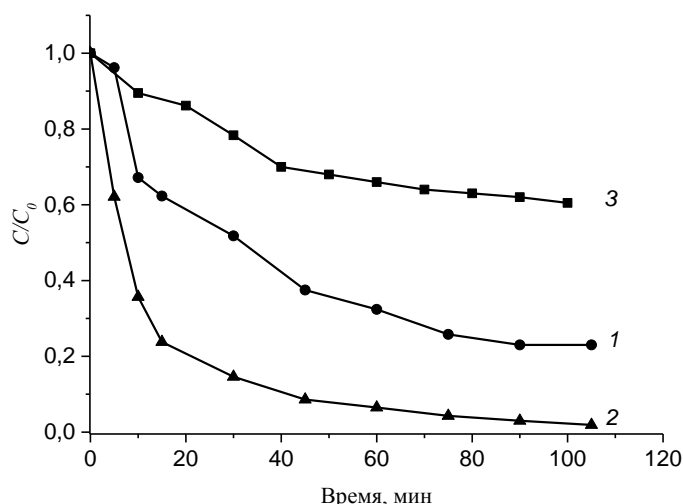


Рис. 6. Фотокаталитическая деструкция RhB при воздействии УФ излучения: 1 – TiO_2 -РММН, 2 – TiO_2 -РАММН, 3 – Degussa P-25

Fig. 6. Photocatalytic destruction of RhB under UV radiation: 1 – TiO_2 -РММН, 2 – TiO_2 -РАММН, 3 – Degussa P-25

На основе допущения, что скорость фотореакции пропорциональна интенсивности света в каждой точке реакционного сосуда, для описания кинетики фотокатализа использована кинетическая модель Ленгмюра-Хиншельвуда (L-H) [46], которая определяется адсорбцией окисляемого реагента на поверхности катализатора. Для концентраций органических реагентов в растворе $C < 10^{-3}$ М/л (в нашем случае $C < 10^{-5}$ М/л) L-H модель приобретает вид уравнения псевдо-первого порядка [47]

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -K_{L-H}t. \quad (6)$$

Предварительный анализ результатов в рамках L-H модели показал, что линейная корреляция данных для пилларных фотокатализаторов приводит к высоким значениям фактора R^2 , если выделить отдельно для рассмотрения, как это представлено на рис. 7, два временных интервала – начальный (τ_{in}), характеризующий более высокую скорость фотодеструкции, и конечный (τ_{fin}).

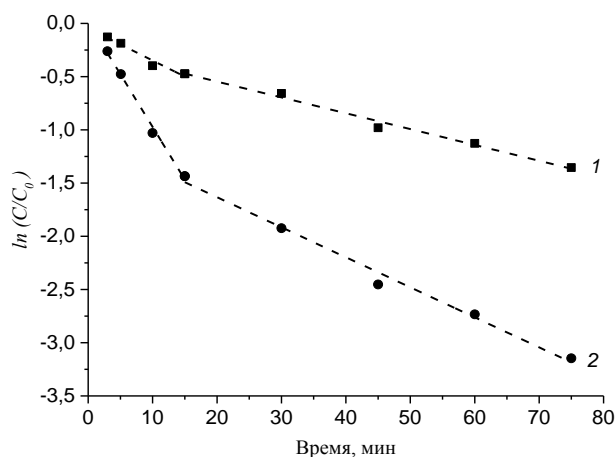


Рис. 7. Представление результатов фотокатализа на основе модели Ленгмюра-Хиншельвуда: 1 – TiO_2 -РММН, 2 – TiO_2 -РАММН

Fig. 7. Representation of the results of photocatalysis based on the Langmuir-Hinshelwood model: 1 – TiO_2 -РММН, 2 – TiO_2 -РАММН

Соответствующие параметры уравнения (6) даны в табл. 3. Физическое толкование появления двух временных интервалов, по нашему мнению, обусловлено процессом возникновения F^+ -центров на поверхности фотокатализатора. В рамках простейшей модели феноменологическое описание этого процесса основано на существовании неизменного количества N_0 исходных дефектов, в частности, V_a^+ , способных захватывать электрон из зоны проводимости TiO_2 при фотогенерации электрон-дырочных пар. Полагая, что скорость возникновения F^+ -центров пропорциональна количеству незаполненных дефектов, а скорость распада – их текущей концентрации n_τ , то увеличение количества активных фотокаталитических центров может быть описано уравнением [48]:

$$n_\tau = N_0(1 - \exp^{-(p-q)\tau}), \quad (7)$$

где p и q – соответственно, вероятности образования и рекомбинации электрон-дырочных пар при УФ-облучении TiO_2 -пилларного ММ (принимаются неизменными при постоянстве квантового потока на поверхность фотокатализатора при неизменной температуре). Поскольку, согласно уравнению (7), концентрация фотоактивных центров на поверхности катализатора выходит на насыщение

с течением времени, которое мы обозначили как τ_{in} , то это позволяет дать простое объяснение появлению двух прямолинейных участков на зависимости (6), которые будут существенно различаться по наклону для TiO₂-РАММН по сравнению с TiO₂-РММН.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе предложен эффективный способ повышения фотокаталитических свойств TiO₂-пилларного монтмориллонита комбинацией активирующих воздействий: кратковременной механоактивацией бентонитовой матрицы и гидротермально интенсифицированной интеркаляцией полигидроксикомплексов титана. Использование механического диспергирования существенно повышает емкость катионного обмена при интеркаляции. Полученные после отжига при 500 °С фотокатализаторы TiO₂-РАММН характеризуются значительно более высокими значениями удельной площади поверхности и суммарного объема пор по сравнению с TiO₂-РММН и исходным монтмориллонитом, средним размером кристаллитов TiO₂ около 10 нм и содержанием анатаза свыше 90%. В фотокаталитическом процессе удаления красителя RhB TiO₂-РАММН значительно превосходит по фотоактивности TiO₂-РММН и коммерческий фо-

токатализатор Degussa P-25. Высокая фотоактивность объясняется как улучшением текстурных свойств TiO₂-РАММН, так и возникновением дополнительных фотокаталитических центров благодаря дефектной структуре механически активированного монтмориллонита. Таким образом, комбинация активирующих воздействий является очень эффективным подходом в получении TiO₂-пилларного монтмориллонита.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0010 и с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was carried out within the framework of the state assignment for the implementation of research. Subject No. FZZW-2020-0010 and using the resources of the Center for the Collective Use of Scientific Equipment of the ISUCT (with the support of the Ministry of Education and Science of Russia, agreement No. 075-15-2021-671).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yamashita H., Li H. Nanostructured Photocatalysts: Advanced Functional Materials. Switzerland: Springer Internat. Publ. 2016. 544 p. DOI: 10.1007/978-3-319-26079-2.
2. Опра Д.П., Соколов А.А., Синебрюхов С.Л., Ткаченко И.А., Знагдинов А.М., Гнеденков С.В. Синтез, электронная структура и магнитные свойства нанокристаллического кислород-дефицитного TiO₂- δ (B). *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 1. С. 73-83. DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6666.
3. Медведева И.В., Медведева О.М., Студенок А.Г., Студенок Г.А., Цейтлин Е.М. Новые композитные материалы и процессы для химических, физико-химических и биохимических технологий водоочистки. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 1. С. 6-27. DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6538.
4. Dong H., Zeng G., Tang L., Fan C., Zhang C., He X., He Y. An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. *Water Res.* 2015. V. 79. P. 128-146. DOI: 10.1016/j.watres.2015.04.038.
5. Mishra A, Mehta A., Basu S. Clay supported TiO₂ nanoparticles for photocatalytic degradation of environmental pollutants: A review. *J. Env. Chem. Eng.* 2018. V. 6. N 5. P. 6088-6107. DOI: 10.1016/j.jece.2018.09.029.
6. Szczepanik B. Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO₂ nanocomposites: A review. *Appl. Clay Sci.* 2017. V. 141. P. 227-239. DOI: 10.1016/j.clay.2017.02.029.

REFERENCES

1. Yamashita H., Li H. Nanostructured Photocatalysts: Advanced Functional Materials. Switzerland: Springer Internat. Publ. 2016. 544 p. DOI: 10.1007/978-3-319-26079-2.
2. Opra D.P., Sokolov A.A., Sinebryukhov S.L., Tkachenko I.A., Ziatdinov A.M., Gnedenkov S.V. Synthesis, electronic structure, and magnetic properties of nanocrystalline oxygen-deficient TiO₂- δ (B). *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 1. P. 73-83. DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6666.
3. Medvedeva I.V., Medvedeva O.M., Studenok A.G., Studenok G.A., Tseytlin E.M. New composite materials and processes for chemical, physico-chemical and biochemical technologies of water purification. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 1. P. 6-27. DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6538.
4. Dong H., Zeng G., Tang L., Fan C., Zhang C., He X., He Y. An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. *Water Res.* 2015. V. 79. P. 128-146. DOI: 10.1016/j.watres.2015.04.038.
5. Mishra A, Mehta A., Basu S. Clay supported TiO₂ nanoparticles for photocatalytic degradation of environmental pollutants: A review. *J. Env. Chem. Eng.* 2018. V. 6. N 5. P. 6088-6107. DOI: 10.1016/j.jece.2018.09.029.
6. Szczepanik B. Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO₂ nanocomposites: A review. *Appl. Clay Sci.* 2017. V. 141. P. 227-239. DOI: 10.1016/j.clay.2017.02.029.

7. **Vicente M.A., Gil A., Bergaya F.** Pillared Clays and Clay Minerals. In: Handbook of Clay Science (Developments in Clay Science). Amsterdam: Elsevier Ltd. 2013. V. 5A. P. 523-557. DOI: 10.1016/B978-0-08-098258-8.00017-1.
8. **Zhang Y., Miao B., Chen Q., Bai Z., Cao Y., Davaa B.** Synthesis, Structure, and Photocatalytic Activity of TiO₂-Montmorillonite Composites. *Catalysts*. 2022. V. 12. P. 486. DOI: 10.3390/catal12050486.
9. **Tao E, Xinyu X., Shuyi Y.** A new synthesizing method of TiO₂ with montmorillonite: Effective photoelectron transfer to degrade Rhodamine B. *Sep. Purif. Technol.* 2021. V. 258. Pt. 2. P. 118070. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.118070.
10. **Dao T., Ha T., Nguyen T. D., Le H. N., Ha-Thuc C.N., Nguyen T., Perre P., Nguyen D.M.** Effectiveness of photocatalysis of MMT-supported TiO₂ and TiO₂ nanotubes for rhodamine B degradation. *Chemosphere*. 2021. V. 280. P. 130802. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130802.
11. **Brigatti M.F., Galan E., Theng B.K.G.** Structure and Mineralogy of Clay Minerals. In: Handbook of Clay Science. Elsevier. 2013. V. 5. P. 21-81. DOI: 10.1016/B978-0-08-098258-8.00002-X.
12. **Schoonheydt R.A., Pinnavaia T., Lagaly G., Gangas N.** Pillared Clays and Pillared Layered Solids. *Pure Appl. Chem.* 1999. V. 71. N. 12. P. 2367-2371. DOI:10.1351/pac199971122367.
13. **Kon'kova T.V., Alekhina M.B., Mikhailichenko A.I., Kandelaki G.I., Morozov A.N.** Adsorption properties of pillared clays. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2014. V. 50. N 3. P. 326-330. DOI: 10.1134/S2070205114030083.
14. **Fatimah I.** Composite of TiO₂-montmorillonite from Indonesia and Its photocatalytic Properties in Methylene Blue and *E.coli* Reduction. *J. Mater. Environ. Sci.* 2012. V. 3. N 5. P. 983-992.
15. **Kochkina N.E., Agafonov A.V., Vinogradov A.V., Karasev N.S., Ovchinnikov N.L. Butman M.F.** Photocatalytic Activity of Biomorphic TiO₂ Fibers Obtained by Ultrasound-Assisted Impregnation of Cellulose with Titanium Polyhydroxocomplexes. *ACS Sust. Chem. Eng.* 2017. V. 5. N 6. P. 5148-5155. DOI:10.1021/acssuschemeng.7b00504.
16. **Zhang G.K., Ding X.M., He F.S., Yu X.Y., Zhou J., Hu Y.J., Xie J.W.** Low-Temperature Synthesis and Photocatalytic Activity of TiO₂ Pillared Montmorillonite. *Langmuir*. 2008. V. 28. N 3. P. 1026-1030. DOI: 10.1021/la702649v.
17. **Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Karasev N.S., Kochkina N.E., Agafonov A.V., Vinogradov A.V.** Photocatalytic and adsorption properties of TiO₂-pillared montmorillonite obtained by hydrothermally activated intercalation of titanium polyhydroxo complexes. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2018. V. 9. P. 364-378. DOI: 10.3762/bjnano.9.36.
18. **Ovchinnikov N.L., Arbuznikov V.V., Kapinos, A.P., Belozero A.G., Butman M.F.** Effect of mechanical activation of montmorillonite on the intercalation efficiency of polyhydroxyaluminum cations in the formation of pillar structure. *Nanotechnol. Russ.* 2015. V. 10. P. 254-260. DOI: 10.1134/S1995078015020159.
19. **Бутман М.Ф., Карасев Н.С., Овчинников Н.Л., Виноградов А.В.** Al₃₀-пилларный монтмориллонит с улучшенными текстурными свойствами обусловленными предварительной механической обработкой. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 12. С. 45-50. DOI:10.6060/ivkkt.20196212.5935.
20. **Наседкин В.В.** Даш-Салахлинское месторождение бентонита (становление и перспективы развития). М.: ГЕОС. 2008. 85 с.
21. **Sterte J.** Synthesis and Properties of Titanium Oxide Cross-Linked Montmorillonite. *Clays Clay Miner.* 1986. V. 34. P. 658-664. DOI: 10.1346/CCMN.1986.0340606.
7. **Vicente M.A., Gil A., Bergaya F.** Pillared Clays and Clay Minerals. In: Handbook of Clay Science (Developments in Clay Science). Amsterdam: Elsevier Ltd. 2013. V. 5A. P. 523-557. DOI: 10.1016/B978-0-08-098258-8.00017-1.
8. **Zhang Y., Miao B., Chen Q., Bai Z., Cao Y., Davaa B.** Synthesis, Structure, and Photocatalytic Activity of TiO₂-Montmorillonite Composites. *Catalysts*. 2022. V. 12. P. 486. DOI: 10.3390/catal12050486.
9. **Tao E, Xinyu X., Shuyi Y.** A new synthesizing method of TiO₂ with montmorillonite: Effective photoelectron transfer to degrade Rhodamine B. *Sep. Purif. Technol.* 2021. V. 258. Pt. 2. P. 118070. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.118070.
10. **Dao T., Ha T., Nguyen T. D., Le H. N., Ha-Thuc C.N., Nguyen T., Perre P., Nguyen D.M.** Effectiveness of photocatalysis of MMT-supported TiO₂ and TiO₂ nanotubes for rhodamine B degradation. *Chemosphere*. 2021. V. 280. P. 130802. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130802.
11. **Brigatti M.F., Galan E., Theng B.K.G.** Structure and Mineralogy of Clay Minerals. In: Handbook of Clay Science. Elsevier. 2013. V. 5. P. 21-81. DOI: 10.1016/B978-0-08-098258-8.00002-X.
12. **Schoonheydt R.A., Pinnavaia T., Lagaly G., Gangas N.** Pillared Clays and Pillared Layered Solids. *Pure Appl. Chem.* 1999. V. 71. N. 12. P. 2367-2371. DOI:10.1351/pac199971122367.
13. **Kon'kova T.V., Alekhina M.B., Mikhailichenko A.I., Kandelaki G.I., Morozov A.N.** Adsorption properties of pillared clays. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2014. V. 50. N 3. P. 326-330. DOI: 10.1134/S2070205114030083.
14. **Fatimah I.** Composite of TiO₂-montmorillonite from Indonesia and Its photocatalytic Properties in Methylene Blue and *E.coli* Reduction. *J. Mater. Environ. Sci.* 2012. V. 3. N 5. P. 983-992.
15. **Kochkina N.E., Agafonov A.V., Vinogradov A.V., Karasev N.S., Ovchinnikov N.L. Butman M.F.** Photocatalytic Activity of Biomorphic TiO₂ Fibers Obtained by Ultrasound-Assisted Impregnation of Cellulose with Titanium Polyhydroxocomplexes. *ACS Sust. Chem. Eng.* 2017. V. 5. N 6. P. 5148-5155. DOI:10.1021/acssuschemeng.7b00504.
16. **Zhang G.K., Ding X.M., He F.S., Yu X.Y., Zhou J., Hu Y.J., Xie J.W.** Low-Temperature Synthesis and Photocatalytic Activity of TiO₂ Pillared Montmorillonite. *Langmuir*. 2008. V. 28. N 3. P. 1026-1030. DOI: 10.1021/la702649v.
17. **Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Karasev N.S., Kochkina N.E., Agafonov A.V., Vinogradov A.V.** Photocatalytic and adsorption properties of TiO₂-pillared montmorillonite obtained by hydrothermally activated intercalation of titanium polyhydroxo complexes. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2018. V. 9. P. 364-378. DOI: 10.3762/bjnano.9.36.
18. **Ovchinnikov N.L., Arbuznikov V.V., Kapinos, A.P., Belozero A.G., Butman M.F.** Effect of mechanical activation of montmorillonite on the intercalation efficiency of polyhydroxyaluminum cations in the formation of pillar structure. *Nanotechnol. Russ.* 2015. V. 10. P. 254-260. DOI: 10.1134/S1995078015020159.
19. **Butman M.F., Karasev N.S., Ovchinnikov N.L., Vinogradov A.V.** Al₃₀-pillared montmorillonite with enhanced textural properties due to preliminary mechanical treatment. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn.Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 12. P. 45-50. DOI:10.6060/ivkkt.20196212.5935.
20. **Nasedkin V.V.** Dash-Salakhli bentonite deposit (formation and prospects of development). М.: GEOS. 2008. 85 p. (in Russian).
21. **Sterte J.** Synthesis and Properties of Titanium Oxide Cross-Linked Montmorillonite. *Clays Clay Miner.* 1986. V. 34. P. 658-664. DOI: 10.1346/CCMN.1986.0340606.

22. Bahranowski K., Włodarczyk W., Wisła-Walsh E., Gawel A., Matusik J., Klimek A., Gil, B., Michalik-Zym A., Dula R., Socha R.P., Serwicka E.M. [Ti, Zr]-pillared montmorillonite – A new quality with respect to Ti- and Zr-pillared clays. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2015. V. 202. P. 155-164. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.09.055.
23. Schoonheydt R.A., Jacobs K.Y. Chapter 6 Clays: From Two to Three Dimensions. In: Introduction to Zeolite Science and Practice. Amsterdam: Elsevier Science B.V. 2001. P. 299-343. DOI:10.1016/S0167-2991(01)80249-4.
24. Chen X., Xue Z., Yao Y., Wang W., Zhu F., Hong C. Oxidation Degradation of Rhodamine B in Aqueous by UV/S2O8²⁻ Treatment System. *Int. J. Photoenergy.* 2012. V. 2012. Art. ID 754691. DOI: 10.1155/2012/754691.
25. Ooka C., Yoshida H., Suzuki K., Hattori T. Highly hydrophobic TiO₂ pillared clay for photocatalytic degradation of organic compounds in water. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2004. V. 67. P. 143-150. DOI: 10.1016/j.micromeso.2003.10.011.
26. Kaneko T., Shimotsuma H., Kajikawa M., Hatamachi T., Kodama T., Kitayama Y. Synthesis and Photocatalytic Activity of Titania Pillared Clays. *J. Porous Mater.* 2001. V. 8. P. 295-301. DOI: 10.1023/A:1013165014982.
27. Sahel K., Bouhent M., Belkhadem F., Ferchichi M., Dapozze F., Guillard C., Figueras F. Photocatalytic degradation of anionic and cationic dyes over TiO₂ P25, and Ti-pillared clays and Ag-doped Ti-pillared clays. *Appl. Clay Sci.* 2014. V. 95. P. 205-210. DOI: 10.1016/j.clay.2014.04.014.
28. Zheng Y., Shi E., Li W., Chen Z., Zhong W., Hu X. The formation of titania polymorphs under hydrothermal condition. *Sci. China, Ser. E: Technol. Sci.* 2002. V. 45. N 2. P. 120-129. DOI: 10.1360/02ye9015.
29. Zuo S., Ding M., Tong J., Feng L., Qi C. Study on the preparation and characterization of a titanium-pillared clay-supported CrCe catalyst and its application to the degradation of a low concentration of chlorobenzene. *Appl. Clay Sci.* 2015. V. 105-106. P. 118-123. DOI: 10.1016/j.clay.2014.12.033.
30. Spurr R.A., Myers H. Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-Ray diffractometer. *Anal. Chem.* 1957. V. 29. N 5. P. 760-762. DOI: 10.1021/ac60125a006.
31. Langford J.I., Wilson A.J.C. Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size. *J. Appl. Cryst.* 1978. V. 11. V. 102. P. 102-103. DOI: 10.1107/S0021889878012844.
32. Buckley H.E. Crystal Growth. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1951. 571 p.
33. Wang X., Sø L., Su R., Wendt S., Hald P., Mamakhel A., Yang C., Huang Y., Iversen B., Besenbacher F. The influence of crystallite size and crystallinity of anatase nanoparticles on the photo-degradation of phenol. *J. Catal.* 2014. V. 310. P. 100-108. DOI: 10.1016/j.jcat.2013.04.022.
34. Chen W.T., Chan A., Jovic V. The roles of metal co-catalysts and reaction media in photocatalytic hydrogen production: Performance evaluation of M/TiO₂ photocatalysts (M = Pd, Pt, Au) in different alcohol–water mixtures. *Top. Catal.* 2015. V. 58. P. 355-367. DOI: 10.1016/j.jcat.2015.06.005.
35. Wang X., Kafizas A., Li X., Moniz S.J.A., Braedon P.J.T., Tang J., Parkin I.P., Durrant J.R. Transient Absorption Spectroscopy of Anatase and Rutile: The Impact of Morphology and Phase on Photocatalytic Activity. *JPCC.* 2015. V. 119. P. 10439-10447. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b01858.
36. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquérol J., Siemieniewska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57. N 4. P. 603-619. DOI: 10.1351/pac198557040603.
22. Bahranowski K., Włodarczyk W., Wisła-Walsh E., Gawel A., Matusik J., Klimek A., Gil, B., Michalik-Zym A., Dula R., Socha R.P., Serwicka E.M. [Ti, Zr]-pillared montmorillonite – A new quality with respect to Ti- and Zr-pillared clays. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2015. V. 202. P. 155-164. DOI: 10.1016/j.micromeso..09.055.
23. Schoonheydt R.A., Jacobs K.Y. Chapter 6 Clays: From Two to Three Dimensions. In: Introduction to Zeolite Science and Practice. Amsterdam: Elsevier Science B.V. 2001. P. 299-343. DOI:10.1016/S0167-2991(01)80249-4.
24. Chen X., Xue Z., Yao Y., Wang W., Zhu F., Hong C. Oxidation Degradation of Rhodamine B in Aqueous by UV/S2O8²⁻ Treatment System. *Int. J. Photoenergy.* 2012. V. 2012. Art. ID 754691. DOI: 10.1155/2012/754691.
25. Ooka C., Yoshida H., Suzuki K., Hattori T. Highly hydrophobic TiO₂ pillared clay for photocatalytic degradation of organic compounds in water. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2004. V. 67. P. 143-150. DOI: 10.1016/j.micromeso.2003.10.011.
26. Kaneko T., Shimotsuma H., Kajikawa M., Hatamachi T., Kodama T., Kitayama Y. Synthesis and Photocatalytic Activity of Titania Pillared Clays. *J. Porous Mater.* 2001. V. 8. P. 295-301. DOI: 10.1023/A:1013165014982.
27. Sahel K., Bouhent M., Belkhadem F., Ferchichi M., Dapozze F., Guillard C., Figueras F. Photocatalytic degradation of anionic and cationic dyes over TiO₂ P25, and Ti-pillared clays and Ag-doped Ti-pillared clays. *Appl. Clay Sci.* 2014. V. 95. P. 205-210. DOI: 10.1016/j.clay.2014.04.014.
28. Zheng Y., Shi E., Li W., Chen Z., Zhong W., Hu X. The formation of titania polymorphs under hydrothermal condition. *Sci. China, Ser. E: Technol. Sci.* 2002. V. 45. N 2. P. 120-129. DOI: 10.1360/02ye9015.
29. Zuo S., Ding M., Tong J., Feng L., Qi C. Study on the preparation and characterization of a titanium-pillared clay-supported CrCe catalyst and its application to the degradation of a low concentration of chlorobenzene. *Appl. Clay Sci.* 2015. V. 105-106. P. 118-123. DOI: 10.1016/j.clay.2014.12.033.
30. Spurr R.A., Myers H. Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-Ray diffractometer. *Anal. Chem.* 1957. V. 29. N 5. P. 760-762. DOI: 10.1021/ac60125a006.
31. Langford J.I., Wilson A.J.C. Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size. *J. Appl. Cryst.* 1978. V. 11. V. 102. P. 102-103. DOI: 10.1107/S0021889878012844.
32. Buckley H.E. Crystal Growth. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1951. 571 p.
33. Wang X., Sø L., Su R., Wendt S., Hald P., Mamakhel A., Yang C., Huang Y., Iversen B., Besenbacher F. The influence of crystallite size and crystallinity of anatase nanoparticles on the photo-degradation of phenol. *J. Catal.* 2014. V. 310. P. 100-108. DOI: 10.1016/j.jcat.2013.04.022.
34. Chen W.T., Chan A., Jovic V. The roles of metal co-catalysts and reaction media in photocatalytic hydrogen production: Performance evaluation of M/TiO₂ photocatalysts (M = Pd, Pt, Au) in different alcohol–water mixtures. *Top. Catal.* 2015. V. 58. P. 355-367. DOI: 10.1016/j.jcat.2015.06.005.
35. Wang X., Kafizas A., Li X., Moniz S.J.A., Braedon P.J.T., Tang J., Parkin I.P., Durrant J.R. Transient Absorption Spectroscopy of Anatase and Rutile: The Impact of Morphology and Phase on Photocatalytic Activity. *JPCC.* 2015. V. 119. P. 10439-10447. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b01858.
36. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquérol J., Siemieniewska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57. N 4. P. 603-619. DOI: 10.1351/pac198557040603.

37. **Cool P., Zhu H. Y., Cassiers K., Vansant E.F.** Novel strategies towards mesoporous titania and titania-silicate composites. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2004. V. 154 (A). P. 789-796. DOI: 10.1016/S0167-2991(04)80886-3.
38. **Auerbach S.M., Carrado K.A., Dutta P.K.** Handbook of Layered Materials. New York, U.S.A.: Marcel-Dekker Inc. 2004. DOI: 10.1201/9780203021354.
39. **Lagergren S.K.** Removal of Fluoride from Water Using Mesoporous MCM-41: An Optimization Approach Using Response Surface Methodology (RSM). Svenska Vetenskapssakad, Hand, Band. 1898. V. 24. Pt. 3. P. 1-39.
40. **Ho Y.S., Mckay G.** The Kinetics of Sorption of Basic Dyes from Aqueous Solution by Sphagnum Moss Peat. *Can. J. Chem. Eng.* 1998. V. 76. N 4. P. 822-827. DOI: 10.1002/cjce.5450760419.
41. **Мурашкина А.А., Рудакова А.В., Катаева Г.В., Рябчук В.К.** Зависимость скорости фотокаталитических реакций от интенсивности света. *Фундаментал. иссл.* 2014. № 12-2. С. 276-279.
42. **Titov V.V., Michaylov R.V., Lisachenko A.A.** Spectral features of photostimulated oxygen isotope exchange and no adsorption on "self-sensitized" TiO_{2-x}/TiO₂ in UV-vis region. *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. N 38. P. 21986-21994. DOI: 10.1021/jp505021a.
43. **Skurikhina O., Tóthová E., Markovic S., Senna M.** Modification of TiO₂ and ZnO Particles Under Mechanical Stress with Polypropylene. In: Nanoscience and Nanotechnology in Security and Protection against CBRN Threats. Springer. 2020. P. 209-213. DOI: 10.1007/978-94-024-2018-0_16.
44. **Nakamura I., Negishi N., Kutsuna S., Ihara T., Sugihara S., Takeuchi K.** Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO₂ photocatalyst with visible light activity for NO removal. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2000. V. 161. N 1-2. P. 205-212. DOI: 10.1016/S1381-1169(00)00362-9.
45. **Gu X., Luo Y., Li Q., Wang R., Fu S., Lv X., He Q., Zhang Y., Yan Q., Xu X., Ji F., Qiu Y.** First-Principle Insight Into the Effects of Oxygen Vacancies on the Electronic, Photocatalytic, and Optical Properties of Monoclinic BiVO₄(001). *Front. Chem.* 2020 V. 8. P. 601983. DOI: 10.3389/fchem.2020.601983.
46. **Patzsch J., Berg B., Bloh J.Z.** Kinetics and Optimization of the Photocatalytic Reduction of Nitrobenzene. *Front. Chem.* 2019. V. 7. Art. ID. 289. DOI: 10.3389/fchem.2019.00289.
47. **Badvi K., Javanbakht V.J.** Enhanced photocatalytic degradation of dye contaminants with TiO₂ immobilized on ZSM-5 zeolite modified with nickel nanoparticles. *Clean Prod.* 2021. V. 280. Pt. 2. P. 124518. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.124518.
48. **Силинь А.Р., Трухин А.Н.** Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO₂. Рига: Зинатне. 1985. 244 с.
37. **Cool P., Zhu H. Y., Cassiers K., Vansant E.F.** Novel strategies towards mesoporous titania and titania-silicate composites. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2004. V. 154 (A). P. 789-796. DOI: 10.1016/S0167-2991(04)80886-3.
38. **Auerbach S.M., Carrado K.A., Dutta P.K.** Handbook of Layered Materials. New York, U.S.A.: Marcel-Dekker Inc. 2004. DOI: 10.1201/9780203021354.
39. **Lagergren S.K.** Removal of Fluoride from Water Using Mesoporous MCM-41: An Optimization Approach Using Response Surface Methodology (RSM). Svenska Vetenskapssakad, Hand, Band. 1898. V. 24. Pt. 3. P. 1-39.
40. **Ho Y.S., Mckay G.** The Kinetics of Sorption of Basic Dyes from Aqueous Solution by Sphagnum Moss Peat. *Can. J. Chem. Eng.* 1998. V. 76. N 4. P. 822-827. DOI: 10.1002/cjce.5450760419.
41. **Murashkina A.A., Rudakova A.V., Kataeva G.V., Ryabchuk V.K.** Dependence of the speed of photocatalytic reactions on the light intensity. *Fundamental. Issled.* 2014. N 12-2. P. 276-279 (in Russian).
42. **Titov V.V., Michaylov R.V., Lisachenko A.A.** Spectral features of photostimulated oxygen isotope exchange and no adsorption on "self-sensitized" TiO_{2-x}/TiO₂ in UV-vis region. *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. N 38. P. 21986-21994. DOI: 10.1021/jp505021a.
43. **Skurikhina O., Tóthová E., Markovic S., Senna M.** Modification of TiO₂ and ZnO Particles Under Mechanical Stress with Polypropylene. In: Nanoscience and Nanotechnology in Security and Protection against CBRN Threats. Springer. 2020. P. 209-213. DOI: 10.1007/978-94-024-2018-0_16.
44. **Nakamura I., Negishi N., Kutsuna S., Ihara T., Sugihara S., Takeuchi K.** Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO₂ photocatalyst with visible light activity for NO removal. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2000. V. 161. N 1-2. P. 205-212. DOI: 10.1016/S1381-1169(00)00362-9.
45. **Gu X., Luo Y., Li Q., Wang R., Fu S., Lv X., He Q., Zhang Y., Yan Q., Xu X., Ji F., Qiu Y.** First-Principle Insight Into the Effects of Oxygen Vacancies on the Electronic, Photocatalytic, and Optical Properties of Monoclinic BiVO₄(001). *Front. Chem.* 2020 V. 8. P. 601983. DOI: 10.3389/fchem.2020.601983.
46. **Patzsch J., Berg B., Bloh J.Z.** Kinetics and Optimization of the Photocatalytic Reduction of Nitrobenzene. *Front. Chem.* 2019. V. 7. Art. ID. 289. DOI: 10.3389/fchem.2019.00289.
47. **Badvi K., Javanbakht V.J.** Enhanced photocatalytic degradation of dye contaminants with TiO₂ immobilized on ZSM-5 zeolite modified with nickel nanoparticles. *Clean Prod.* 2021. V. 280. Pt. 2. P. 124518. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.124518.
48. **Silin' A.R., Truhin A.N.** Point defects and elementary excitations in crystalline and glassy SiO₂. Riga: Zinatne. 1985. 244 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 29.12.2022
Принята к опубликованию 16.02.2023

Received 29.12.2022
Accepted 16.02.2023