

<https://doi.org/10.21122/2227-1031-2018-17-6-521-527>

УДК 541.182:546.824-31

О фотокаталитической активности систем типа диоксид титана/Fe(II, III) в водных суспензиях

Кандидаты хим. наук, доценты В. А. Горбунова¹⁾, Л. М. Слепнева¹⁾

¹⁾Белорусский национальный технический университет (Минск, Республика Беларусь)

© Белорусский национальный технический университет, 2018
Belarusian National Technical University, 2018

Реферат. Экспериментальным методом проведено сравнение фотокаталитической активности трех систем, перспективных для технологий химической водоочистки, на основе комбинации диоксид титана/Fe(II, III) применительно к модельной реакции окисления органического красителя метилоранжа в водной среде. Изучены фотокаталитические системы на основе: гидрозоля диоксида титана, полученного гидролизом изобутилата титана; аналогичного гидрозоля с добавлением ионов Fe(III); водной суспензии порошка природного титансодержащего минерала ильменита (основной компонент FeTiO₃). В результате исследования в системе с введением в исходную суспензию гидрозоля TiO₂ небольшого количества ионов железа (с получением среды с концентрацией Fe³⁺ до 3,7 · 10⁻⁵ М) обнаружено увеличение скорости деструкции метилоранжа более чем в два раза. В фотокаталитической системе на основе суспензии предварительно обработанного (сульфатированием и прокаливанием) порошка ильменита зарегистрирована достаточно высокая фотокаталитическая активность (степень разложения метилоранжа до 77 %), но при большей экспозиции, чем в случае систем на основе гидрозоля TiO₂. Для фотокаталитических систем изученного типа рассмотрен возможный механизм увеличения их окислительной активности, требующий дополнительного физико-химического исследования.

Ключевые слова: химическая водоочистка, фотокатализаторы, комбинация диоксид титана/Fe(II, III), гидрозоль, суспензия, ильменит, окисление органического красителя, кинетика

Для цитирования: Горбунова, В. А. О фотокаталитической активности систем типа диоксид титана/Fe(II, III) в водных суспензиях / В. А. Горбунова, Л. М. Слепнева // *Наука и техника*. 2018. Т. 17, № 6. С. 521–527. <https://doi.org/10.21122/2227-1031-2018-17-6-521-527>

On Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide/Fe (II, III)-Type Systems in Aqueous Suspensions

V. A. Gorbunova¹⁾, L. M. Sliapniova¹⁾

¹⁾Belarusian National Technical University (Minsk, Republic of Belarus)

Abstract. A photocatalytic activity of three systems which are considered as rather promising for chemical water purification technologies has been experimentally compared the paper. The comparison has been based on a combination of titanium dioxide/Fe(II, III) in respect to a model oxidation reaction of methyl-orange organic dye in an aqueous medium. The paper has investigated cases of photocatalytic systems which are based on: titanium dioxide hydrosol obtained by hydrolysis of titanium isobutylate; a similar hydrosol with addition of Fe(III) ions; aqueous suspension of natural titanium-containing ilmenite (powder based on FeTiO₃). As a result of the investigations an increase of methylorange destruction rate by more than two times has been observed in the system due to introduction of a small amount of iron ions into initial suspension of TiO₂ hydrosol (while obtaining a medium with Fe³⁺ concentration up to 3.7 · 10⁻⁵ M). Rather high photo-catalytic activity (degree of methyl-orange decomposition up to 77 %) has been measured in a photo-catalytic system based on the suspension of pre-treated (with sulphation and calcination) ilmenite powder but it has been at a higher exposure than for a case of systems based

Адрес для переписки

Горбунова Вера Алексеевна
Белорусский национальный технический университет
ул. Б. Хмельницкого, 9,
220013, г. Минск, Республика Беларусь
Тел.: +375 17 293-92-71
chemistry@bntu.by

Address for correspondence

Gorbunova Vera A.
Belarusian National Technical University
9 B. Khmel'nitskogo str.,
220013, Minsk, Republic of Belarus
Tel: +375 17 293-92-71
chemistry@bntu.by

on TiO₂ hydrosol. A possible mechanism of increasing oxidative activity has been briefly considered for photo-catalytic systems of the type being investigated and it requires an additional physico-chemical analysis.

Keywords: chemical water purification, photo-catalysts, combination of titanium dioxide/Fe(II, III), hydrosol, suspension, ilmenite, oxidation of organic dye, kinetics

For citation: Gorbunova V. A., Sliapniova L. M. (2018) On Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide/Fe (II, III)-Type Systems in Aqueous Suspensions. *Science and Technique*. 17 (6), 521–527. <https://doi.org/10.21122/2227-1031-2018-17-6-521-527> (in Russian)

Введение

Благодаря химической инертности, нетоксичности, невысокой стоимости диоксид титана TiO₂ признан наиболее эффективным УФ-фотокатализатором окисления как в жидкой, так и в газовой фазах. Его фотокаталитическая активность зависит от фазового состава, удельной поверхности, размера и морфологии частиц, определяемых, как правило, методом приготовления катализатора [1]. TiO₂ существует в виде нескольких кристаллических модификаций – анатаз, рутил, брукит. Ширина запрещенной зоны для анатаза составляет 3,1–3,2 эВ, для рутила – 2,96–3,00 эВ [1–3]. В большинстве случаев анатаз проявляет более высокую каталитическую активность, чем рутил. Однако литературные данные свидетельствуют о наибольшей каталитической активности у смешанных анатаз-рутильных образцов TiO₂ [2–4].

С введением в структуру TiO₂ оптимальных количеств железа связывают перспективу получения фотокатализаторов, активных в видимом диапазоне спектра. Твердые растворы смешанных оксидов на основе диоксида титана, в частности такие, как Ti_{1-x}Fe_xO_{2-x/2}, обладают высокой степенью замещения титана на железо, что объясняется близостью радиусов катионов Ti⁴⁺ и Fe³⁺. Вместе с тем анализ опубликованных данных обнаружил противоречивость сведений о влиянии допирования железом на фотокаталитические характеристики диоксида титана. Так, наряду с сообщениями о его ингибирующем влиянии было показано, что введение железа может повысить фотокаталитическую активность анатаза в реакциях окисления органических соединений в воде и даже сдвинуть ее в видимую область спектра [3, 5, 6].

Согласно [5], увеличение концентрации железа в твердых растворах Ti_{1-x}Fe_xO_{2-x/2} приблизительно до 2 мол. % оказывает благоприятное влияние на их фотокаталитическую активность, но дальнейший рост концентрации приводит к ее падению. При этом для всех возможных значений x наблюдается смещение оптического поглощения образцов в длинноволновую область. В [2] описаны условия синтеза, оптические и фо-

токаталитические свойства нанопорошков рутила, включающего от 2,5 до 20,0 мол. % Fe; их фотокаталитическая активность проявлялась только при ультрафиолетовом облучении и снижалась с ростом концентрации железа.

В [3] прекурсорным способом получены квазиодномерные твердые растворы Ti_{1-x}Fe_xO_{2-x/2} (0,005 ≤ x ≤ 0,050) со структурой анатаза, характеризующиеся протяженным строением агрегатов. Изучены их спектры поглощения в УФ- и видимой областях и оценена фотокаталитическая активность в реакции окисления гидрохинона в воде. Выявлено, что синтезированные твердые растворы активны как фотокатализаторы лишь при УФ-облучении, и их активность повышается с ростом концентрации Fe²⁺-допанта. Авторами [4] показано, что скорость окислительной деструкции резко возрастает при одновременном использовании гомогенного (в присутствии ионов Fe³⁺, Cu²⁺, Ag⁺ и др.) и гетерогенного катализа. В основе сенсбилизации в гетерогенно-гомогенной системе Fe³⁺/TiO₂ лежит фотоперенос электрона в гидроксокомплекс (FeOH)²⁺ с образованием возбужденного кластера (Fe²⁺TiO₂OH), содержащего ОН-радикалы.

В ряде работ последних лет [7–16] также показано, что еще одной перспективной разновидностью фотокатализаторов для окислительного разложения вредных органических соединений в водных средах (таких как, например, 4-хлорфенол, азокрасители, пиридин и др.) и каталитической этерификации некоторых растительных масел может стать группа материалов на основе недорогой ильменитовой титан- и железосодержащей руды.

С учетом состояния исследований в данной области на модельной реакции фоторазложения метилоранжа в водном растворе нами решались следующие задачи:

- 1) определить фотокаталитическую активность наночастиц TiO₂, синтезированного гидрозольным методом изобутилата титана;
- 2) изучить влияние добавки ионов железа (III) на фотокаталитическую активность гидрозоля диоксида титана;

3) оценить возможность использования в качестве окислительного фотокатализатора смешанного железосодержащего оксида типа FeTiO_3 .

Экспериментальное исследование и полученные результаты

Гидрозо́ль диоксида титана синтезировали разработанным ранее методом [17] с использованием тетраоксида титана, предварительно растворенного в изобутаноле. Известно, что тетраоксид титана подвергается алкоголизу при контакте со спиртами [18]. Это позволяет предположить образование смешанного органо-неорганического титансодержащего соединения с разным соотношением хлорид- и изобутоксид-анионов в молекуле. Гидролиз как тетраоксида титана, так и органических алкоксидных титановых соединений титана приводит к образованию гидрозо́ля диоксида титана. Гидролиз спиртового раствора тетраоксида титана проводили при нагревании до 340–350 К и постоянном перемешивании. Образование зо́ля определяли визуальным появлением опалесценции. Время ее появления зависело от соотношения объемов добавляемого спиртового раствора тетраоксида титана и воды. Режим получения гидрозо́ля, устойчивого на протяжении года, был достигнут при концентрации диоксида титана, равной $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль на 1 л суспензии. Увеличение концентрации гидрозо́ля приводило к сокращению индукционного периода его образования и одновременно к уменьшению агрегативной устойчивости зо́ля. Для изучения свойств был взят образец гидрозо́ля с концентрацией диоксида титана $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, сохраняющий устойчивость на протяжении как минимум года со дня приготовления.

Активность гидрозо́ля изучалась фотокалориметрическим методом (длина волны 490 нм) при комплексном воздействии ультрафиолетового (УФ) и видимого излучений. Как видно из данных рис. 1, каталитическая активность устойчивого в течение года гидрозо́ля TiO_2 (кривая 2) снизилась по сравнению с начальным моментом (кривая 1) незначительно. Установленные значения константы скорости целевой каталитической реакции фотокаталитического окисления метилоранжа в водной среде для всех изученных авторами каталитических систем, а также временной интервал процессов разложения красителя приведены в табл. 1.

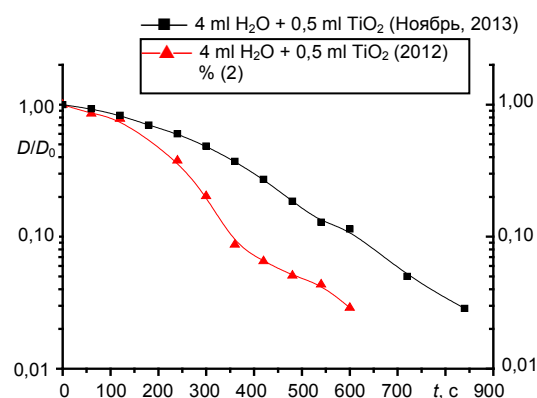


Рис. 1. Кинетические кривые фотодеструкции (УФ + видимый свет) метилоранжа в растворе гидрозо́ля TiO_2 ; обозначение кривых – по табл. 1: 1 – \blacktriangle ; 2 – \blacksquare

Fig. 1. Kinetic curves of methyl-orange photo-destruction (UV + visible light) in TiO_2 hydrosol solution; curve identification – according to tab. 1: 1 – \blacktriangle ; 2 – \blacksquare

С целью изучения влияния ионов железа (III) на фотокаталитическую активность полученного гидрозо́ля диоксида титана был приготовлен водный раствор сульфата железа (III) с молярной концентрацией ионов Fe^{3+} $3 \cdot 10^{-4}$ М, который использовался в качестве добавки (0,1 и 0,3 мл) к раствору гидрозо́ля TiO_2 в процессах разложения метилоранжа. Кроме этого была изучена фотодеструкция метилоранжа в водном растворе сульфата железа (III) без добавки гидрозо́ля диоксида титана. Соответствующие кинетические кривые представлены на рис. 2.

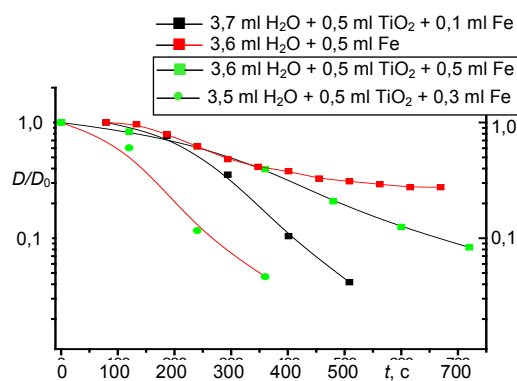


Рис. 2. Кинетические кривые фотокаталитического (УФ + видимый свет) разложения метилоранжа в системах на основе гидрозо́ля диоксида титана (выдержанного 18 мес), легированного ионами Fe^{3+} ; обозначение кривых – по табл. 1: 4 – \blacksquare ; 5 – \blacksquare ; 6 – \bullet ; 7 – \blacksquare

Fig. 2. Kinetic curves of photo-catalytic (UV + visible light) methyl-orange decomposition in the systems based on TiO_2 hydrosol (18-month exposure period) which is alloyed by ions Fe^{3+} ; curve identification – according to tab. 1: 4 – \blacksquare ; 5 – \blacksquare ; 6 – \bullet ; 7 – \blacksquare

Кинетические параметры процесса окисления красителя (метилоранж) в водных суспензиях с различными фотокаталитическими компонентами (гидрозоля диоксида титана, порошок ильменита) при воздействии смешанного излучения (УФ-излучение + видимый свет)

Kinetic parameters of dye oxidation process (methyl-orange) in water suspension with various photo-catalytic components (TiO₂ hydrosol, ilmenite powder) from exposure to mixed radiation (UV-radiation + visible light)

№ п/п	Система	Константа скорости реакции окисления k , с ⁻¹	Диапазон параметра t , с	Степень разложения красителя
1	4 мл H ₂ O + 0,5 мл гидрозоля TiO ₂ (свежеприготовленный)	0,0064900	0–600	0,971
2	4 мл H ₂ O + 0,5 мл гидрозоля TiO ₂ (выдержанный 14 мес)	0,0044000	0–840	0,886
3	4 мл H ₂ O + 0,5 мл гидрозоля TiO ₂ (выдержанный 18 мес)	0,0036800	0–720	0,875
4	3,6 мл H ₂ O + 0,5 мл раствора Fe ³⁺	0,0023500	0–600	0,724
5	3,7 мл H ₂ O + 0,5 мл гидрозоля TiO ₂ + 0,1 мл раствора Fe ³⁺	0,0069700	0–480	≥0,958
6	3,5 мл H ₂ O + 0,5 мл гидрозоля TiO ₂ + 0,3 мл раствора Fe ³⁺	0,0090500	0–360	≥0,953
7	3,6 мл H ₂ O + 0,5 мл гидрозоля TiO ₂ + 0,5 мл раствора Fe ³⁺	0,0038700	0–840	0,949
8	Водная суспензия порошка ильменита (несульфатированного)	0,0000026	0–9000	0,021
9	Водная суспензия порошка ильменита (сульфатированного и прокаленного при $T = 420$ К)	0,0001300	0–9000	0,700
10	Водная суспензия порошка ильменита (сульфатированного и прокаленного при $T = 570$ К)	0,0001600	0–9000	0,771

Водный раствор Fe(III) без добавки гидрозоля TiO₂ демонстрирует низкую скорость деградации метилоранжа, полнота разложения красителя не достигается, по-видимому, вследствие быстрого восстановления ионов Fe³⁺ до Fe²⁺. Для смешанных систем TiO₂/Fe³⁺ наблюдается увеличение скорости фотокаталитического разложения метилоранжа даже по сравнению с раствором гидрозоля диоксида титана без добавки ионов Fe³⁺. Причем скорость реакции выше в системе с большей концентрацией ионов Fe³⁺. Полученные результаты согласуются с данными [3].

Исследование фотокаталитической активности смешанного оксидтитанового-оксидножелезного материала – ильменита FeTiO₃

Ранее в [5–7] было показано, что обработка серной кислотой ильменитовой руды позволяет синтезировать эффективные фотокатализаторы для разложения органических соединений в воде, таких как, например, 4-хлорфенол. Сульфатированный исходный Fe–Ti–O-материал (SFT) проявляет фотокаталитическую активность в видимом свете и термически устойчив до 500 °С. Присутствие в данном материале фаз FeTiO₃, Fe₂O₃ и сульфатированно-

го Fe₂O₃–TiO₂ подтверждено рентгенофазовым анализом и инфракрасной спектроскопией диффузного отражения (DRIFT). Эксперименты по адсорбции-десорбции органических молекул в сочетании со спектрами DRIFT выявили наличие кислотных центров Бренстеда и Льюиса в образцах данного материала, прокаленных при температурах до 500 °С. Эти данные [5] демонстрируют важность присутствия железа в диоксиде титана для достижения его высокой фотокаталитической активности.

В связи с полученными ранее результатами [5–15] авторами статьи в данном исследовании был использован материал на основе смешанного оксида FeTiO₃, являющийся ильменитом техногенного происхождения (образец производства Вольногорского горно-металлургического комбината, Украина) с низкой стоимостью (150–200 дол. за 1 т этого промышленного концентрата). По результатам проведенного рентгенофазового анализа такой образец имеет следующий фазовый состав, мас. %: Fe₂O₃ – 24, TiO₂ – 64, FeO – 10, а также микропримесь SiO₂ и следы оксидов алюминия, ванадия, хрома. Фактическая брутто-формула данного материала – Fe_x⁺³Fe_{1-x}⁺²Ti⁺⁴O_{3+x/2}.

Предварительно исследуемый образец ильменита был подвергнут химической модифи-

кации путем химического сульфатирования: 10 г ильменита измельчали в ступке, смешивали с 20 г концентрированной (96 %) H_2SO_4 и выдерживали смесь в течение 2 ч при температуре 300 К. Затем к смеси добавляли 15 мл воды, что позволяло интенсифицировать процесс сульфатирования. Смесь выдерживали при перемешивании в течение 1 ч. Далее прореагировавшую смесь промывали водой и фильтровали. Полученный сульфатированный ильменит сушили при 380 К на воздухе. Затем половину образца прокаливали на воздухе при температуре 420 К, а вторую – при 570 К.

Фотокаталитическую активность сульфатированного прокаленного ильменита определяли на модельной реакции окисления метилоранжа фотоколориметрическим методом (на длине волны 490 нм) при совместном воздействии ультрафиолетового и видимого света. В раствор метилоранжа объемом 100 мл и исходной концентрацией $4 \cdot 10^{-4}$ М добавляли подготовленный ильменит до концентрации 0,035 г на 1,000 л получаемой суспензии. Облучение проводили при постоянном перемешивании раствора, пробы для определения оптической плотности раствора отбирали каждые 15 мин. Степень разложения метилоранжа в течение 2 ч составила около 70–77 %, причем наименьшая остаточная концентрация метилоранжа (23 %) наблюдалась для образца ильменита, прокаленного при 570 К. Кинетические кривые разложения метилоранжа на двух образцах исследуемого сульфатированного ильменита (прокаленных при 420 и 570 К) представлены на рис. 3.

Как было установлено, наиболее высокие значения константы скорости k реакции фотокаталитического окисления достигаются в системе на основе гидрозоля диоксида титана с оптимальной примесью ионов железа (в частности, $k = 9,05 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ для системы состава 3,5 мл H_2O + 0,5 мл гидрозоля TiO_2 + 0,3 мл раствора Fe^{3+} – табл. 1, поз. 6). Каталитические системы на основе ильменита (полученного с использованием сульфатирования), несмотря на заметно меньшие удельные скорости реакции (с $k = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, табл. 1, поз. 10), являются достаточно перспективными благодаря на порядок меньшей стоимости фотокаталитического материала (руды Fe–Ti–O-системы по сравнению с химически очищенным TiO_2).

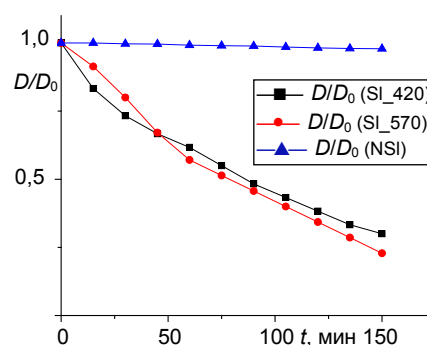


Рис. 3. Кинетические кривые фотокаталитического разложения метилоранжа в водных суспензиях сульфатированного ильменита, прокаленного при 420 К (SI_420) и при 570 К (SI_570), а также в суспензии на основе нессульфатированного ильменита (NSI)

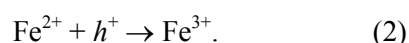
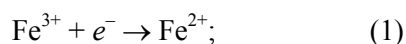
Fig. 3. Kinetic curves of photo-catalytic methyl-orange decomposition aqueous suspensions of sulfated ilmenite calcined at 420 K (SI_420) and at 570 K (SI_570) and also in suspension based on non-sulfated ilmenite (NSI)

Для интерпретации полученных данных следует учитывать результаты ряда авторов для водных суспензий на основе аналогичного каталитического материала. Так, в [5, 19] показано, что увеличение фотокаталитической активности с повышением температуры прокаливания наблюдается для образцов SFT (сульфатированного ильменита), прокаленных при 300–500 °С, на которых обнаружены кислотные центры Бренстеда и Льюиса (тогда как образцы SFT, прокаленные при температуре выше 700 °С, не проявляют кислотности).

Кислотные центры Льюиса могут взаимодействовать с водой и превращаться в кислотные центры Бренстеда, что приводит к активации воды. Это превращение способствует образованию гидроксильных радикалов на поверхности фотокатализатора, который является высокоактивным окисляющим веществом, и может объяснять повышенную фотокаталитическую активность образцов, сульфатированных и прокаленных при температуре от 300 до 500 °С. Сообщалось о сходных тенденциях увеличения фотокаталитической активности для сульфатированных и нессульфатированных катализаторов [12]. Было показано, что активность железосодержащих фотокатализаторов при работе в видимом свете [5] может быть связана с переносом электронов из Fe_2O_3 . При облучении видимым светом активируется только эта фаза. Фотогенерированные электроны переходят из зоны проводимости Fe_2O_3 в диоксид титана и накапливаются в зоне про-

водимости диоксида титана, а дырки накапливаются в валентной зоне Fe_2O_3 . Фотогенерированные электроны захватываются кислородом в воде и образуют гидроксильные радикалы для разложения органического красителя. При этом фотокаталитическая деградация также дополняется тем, что фотокатализатор проявляет кислотные свойства, как упоминалось выше.

По данным [5], в каталитических образцах, содержащих железо, его роль может быть весьма важна, так как ион Fe^{3+} может быть не только медиатором межфазного переноса заряда, но и центром рекомбинации через квантовое туннелирование. Если же содержание железа слишком велико, то ионы Fe^{3+} могут становиться центрами рекомбинации, и фотокаталитическая активность может уменьшаться в результате двух реакций с участием электрона и дырки:



ВЫВОДЫ

1. Проведено экспериментальное исследование фотокаталитических свойств различных типов систем на основе комбинации диоксид титана/ $\text{Fe}(\text{II}, \text{III})$. Получены данные по их активности в модельной реакции окислительной деструкции органического красителя метилоранжа в водном растворе. Исследованы случаи систем с катализаторами на основе: гидрозоля диоксида титана, приготовленного гидролизом изобутилата титана; аналогичного гидрозоля, содержащего добавки ионов $\text{Fe}(\text{III})$; суспензии порошка минерала ильменита на основе FeTiO_3 .

2. В системе с введением в водную суспензию исходного гидрозоля TiO_2 небольшого количества ионов железа (с получением среды с концентрацией Fe^{3+} не более $3,7 \cdot 10^{-5}$ М) выявлено существенное увеличение скорости фотохимической деструкции метилоранжа (более чем в два раза).

3. При использовании низкоконцентрированной суспензии предварительно обработанного (с сульфатированием и прокаливанием) ильменита достигнута достаточно высокая фотокаталитическая активность, но при большей экспозиции. Так, максимальная степень разложения метилоранжа в этой системе за 2,5 ч со-

ставила 77 %. Рассмотрен возможный механизм увеличения окислительной активности в данных фотокаталитических оксидных системах, перспективных для дальнейшего углубленного физико-химического исследования, а также для практического применения в технологиях водоочистки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Артемьев, Ю. М. Введение в гетерогенный фотокатализ / Ю. М. Артемьев. СПб.: Химия, 1999. 304 с.
2. Строюк, А. Л. Получение и применение в нанокатализе твердотельных полупроводниковых материалов с размерными эффектами / А. Л. Строюк, А. И. Крюков, С. Я. Кучмий // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2010. Т. 8, № 1. С. 1–78.
3. Электронная зонная структура, оптическое поглощение и фотокаталитическая активность допированного железом анатаза / В. Н. Красильников [и др.] // Физика твердого тела. 2013. Т. 55, вып. 9. С. 1788–1796.
4. Соболева, Н. М. Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды / Н. М. Соболева, А. А. Носович, В. В. Гончарук // Химия и технология воды. 2007. Т. 29, № 2. С. 125–159.
5. Sulfated $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ Synthesized from Ilmenite Ore: a Visible Light Active Photocatalyst / Y. R. Smith [et al.] // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2010. Vol. 367, is. 1–3. P. 140–147.
6. Beneficiation of Titania by Sulfuric Acid Pressure Leaching of Panzhihua Ilmenite / L. Jia [et al.] // Hydrometallurgy. 2014. Vol. 150. P. 92–98.
7. Preparation of Synthetic Rutile Via Selective Sulfation of Ilmenite with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Followed by Targeted Removal of Impurities / W. Liu [et al.] // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2017. Vol. 25, is. 6. P. 821–828.
8. Characteristic of an Innovative TiO_2/FeO Composite for Treatment of Azo Dye / C. Huang [et al.] // Separation and Purification Technology. 2007. Vol. 58. P. 152–158.
9. Modified Ilmenite as Catalyst for CWPO-Photoassisted Process under LED Light / P. Garcia-Muñoz [et al.] // Chemical Engineering Journal. 2017. Vol. 318. P. 89–94.
10. Ilmenite (FeTiO_3) as Low Cost Catalyst for Advanced Oxidation Processes / P. Garcia-Muñoz [et al.] // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2016. Vol. 4, No 1. P. 542–548.
11. Sariman, S. Anatase TiO_2 Enrichment from Bangka Ilmenite (FeTiO_3) and its Photocatalytic Test on Degradation of Congo Red / S. Sariman, Y. Krisnandi, B. Setiawan // Advanced Materials Research. 2013. Vol. 789. P. 538–544.
12. Sulphated $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ Catalysed Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel / S. Anuradha [et al.] // Indian Journal of Chemistry. 2014. Vol. 53A. P. 1493–1499.
13. Torres-Luna, J. A. Powders of Iron(III)-Doped Titanium Dioxide Obtained by Direct Way from a Natural Ilmenite / J. A. Torres-Luna, N. R. Sanabria, J. G. Carriazo // Powder Technology. 2016. Vol. 302. P. 254–260.
14. Lezner, M. Preparation and Photocatalytic Activity of Iron-Modified Titanium Dioxide Photocatalyst / M. Lezner, E. Grabowska, A. Zaleska // Physicochem. Probl. Miner. Process. 2012. Vol. 48, No 1. P. 193–200.

15. Joseph Antony Raj, K. Single-Step Synthesis and Structural Study of Mesoporous Sulfated Titania Nanopowder by a Controlled Hydrolysis Process / K. Joseph Antony Raj, B. Viswanathan // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2009. Vol. 1, is. 11. P. 2462–2469. <https://doi.org/10.1021/am900437u>.
16. Probing of Photocatalytic Surface Sites on $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ Solid Acids by in Situ FT-IR Spectroscopy and Pyridine Adsorption / X. Wang [et al.] // *J. Photochem. Photobiol.* 2006. Vol. 179, No 3. P. 339–347.
17. Получение порошка диоксида титана методом сольволиза и оценка его дисперсности / Л. М. Слепнева [и др.] // *Весті НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук*. 2015. № 1. С. 10–15.
18. Суйковская, Н. В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок / Н. В. Суйковская. Л.: Химия, 1972. 286 с.
19. Pal, B. Preparation and Characterization of $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ Binary Mixed Oxides and its Photocatalytic Properties / B. Pal, M. Sharon, G. Nogami // *Mater. Chem. Phys.*, 1999. Vol. 59, No 3. P. 254–261. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(99\)00071-1](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00071-1).
- Поступила 03.01.2018
Подписана в печать 10.04.2018
Опубликована онлайн 30.11.2018
- REFERENCES
- Artemiev Yu. M. (1999) *Introduction in Heterogeneous Photocatalysis*. Saint-Petersburg, Khimiya Publ. 304 (in Russian).
 - Stroyuk A. L., Kriukov A. I., Kuchmiy S. Ya. (2010) Production of Solid Semiconductor Materials with Size Effects and their Application in Nanophotocatalysis. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 8 (1), 1–78 (in Russian).
 - Krasilnikov V. N., Zhukov V. P., Perelyaeva L. A., Baklanova I. V., Shein I. R. (2013) Electronic Band Structure, Optical Absorption, and Photocatalytic Activity of Iron-Doped Anatase. *Physics of the Solid State*, 55 (9), 1903–1912. <https://doi.org/10.1134/S1063783413090199>.
 - Soboleva N. M., Nosonovich A. A., Goncharuk V. V. (2007) The Heterogenic Photocatalysis in Water Treatment Processes. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 29 (2), 72–89. <https://doi.org/10.3103/S1063455X07020038>.
 - Smith Y. R., Raj K. J. A., Vaidyanathan (Ravi) Subramanian, Viswanathan B. (2010) Sulfated $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ Synthesized from Ilmenite Ore: a Visible Light Active Photocatalyst. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 367 (1–3), 140–147. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.07.001>.
 - Jia L., Liang B., Lü L., Yuan S., Zheng L., Wang X., Li C. (2014) Beneficiation of Titania by Sulfuric Acid Pressure Leaching of Panzhihua Ilmenite. *Hydrometallurgy*, 150, 92–98. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.09.016>.
 - Liu W., Wang X., Lu Z., Yue H., Liang B., Lü L., Li C. (2017) Preparation of Synthetic Rutile Via Selective Sulfation of Ilmenite with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Followed by Targeted Removal of Impurities. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 25 (6), 821–828. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.10.007>.
 - Huang C., Hsieh W., Pan J., Chang S. (2007) Characteristic of an Innovative TiO_2/FeO Composite for Treatment of Azo Dye. *Separation and Purification Technology*, 58, 152–158. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.07.034>.
 - García-Muñoz P., Pliego G., Zazo J. A., Barbero B., Bahamonde A., Casas J. A. (2017) Modified Ilmenite as Catalyst for CWPO-Photoassisted Process under LED Light. *Chemical Engineering Journal*, 318, 89–94. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.093>.
 - García-Muñoz P., Pliego G., Zazo J. A., Bahamonde A., Casas J. A. (2016) Ilmenite (FeTiO_3) as Low Cost Catalyst for Advanced Oxidation Processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (1), 542–548. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.037>.
 - Sariman S., Krisnandi Y., Setiawan B. (2013) Anatase TiO_2 Enrichment from Bangka Ilmenite (FeTiO_3) and its Photocatalytic Test on Degradation of Congo Red. *Advanced Materials Research*, 789, 538–544. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.789.538>.
 - Anuradha S., Raj K., Vijayaraghavan V. R., Viswanathan B. (2014) Sulphated $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ Catalysed Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel. *Indian Journal of Chemistry*, 53A. P. 1493–1499.
 - Torres-Luna J. A., Sanabria N. R., Carriazo J. G. (2016) Powders of Iron(III)-Doped Titanium Dioxide Obtained by Direct Way from a Natural Ilmenite. *Powder Technology*, 302, 254–260. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.08.056>.
 - Lezner M., Grabowska E., Zaleska A. (2012) Preparation and Photocatalytic Activity of Iron-Modified Titanium Dioxide Photocatalyst. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 48 (1), 193–200.
 - Joseph Antony Raj K., Viswanathan B. (2009) Single-Step Synthesis and Structural Study of Mesoporous Sulfated Titania Nanopowder by a Controlled Hydrolysis Process. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 1 (11), 2462–2469. <https://doi.org/10.1021/am900437u>.
 - Wang X., Yu Ji. C., Liu P., Wang X., Su W., Fu X. (2006) Probing of Photocatalytic Surface Sites on $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ Solid Acids by in Situ FT-IR Spectroscopy and Pyridine Adsorption. *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry*, 179 (3), 339–347. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.09.007>.
 - Slepneva L. M., Kuznetsova T. A., Gorbunova V. A., Slepnev G. E., Chizhik S. A. (2015) Obtaining of Titanium Dioxide Powder while Using Solvolysis Method and Estimation of its Dispersity. *Vesti Natsyyanal'noi Akademii Navuk Belarusi. Seryya Fizika-Tekhnichnykh Navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-Technical Series*, (1), 10–15 (in Russian).
 - Suykovskaya N. V. (1972) *Chemical Methods for Obtaining Thin Transparent Films*. Leningrad, Khimiya Publ. 286 (in Russian).
 - Pal B., Sharon M., Nogami G. (1999) Preparation and Characterization of $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ Binary Mixed Oxides and its Photocatalytic Properties. *Materials Chemistry and Physics*, 59 (3), 254–261. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(99\)00071-1](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00071-1).

Received: 03.01.2018

Accepted: 10.04.2018

Published online: 30.11.2018