

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.6:544.52

ФОТОЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГРАДАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ НА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ  
НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

© 2021 г. В. А. Гринберг<sup>1, \*</sup>, В. В. Емец<sup>1</sup>, М. В. Цодиков<sup>2</sup>, Н. А. Майорова<sup>1</sup>, Д. А. Маслов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,  
Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: vitgreen@mail.ru

Поступила в редакцию 15.01.2021 г.

После доработки 14.03.2021 г.

Принята к публикации 19.03.2021 г.

Обзор посвящен актуальным вопросам фотоэлектрокаталитической деградации органических загрязнителей сточных вод на полупроводниковых материалах при их облучении как ультрафиолетовым (УФ), так и видимым светом солнечного спектра. Рассмотрены различные фотоактивные полупроводниковые материалы, в том числе диоксид титана ( $n$ -TiO<sub>2</sub>), оксид цинка, оксид вольфрама, гематит, а также композиты на основе  $n$ -TiO<sub>2</sub>, легированного металлами, неметаллами, углеродом и полимерными материалами. Показано влияние структурных факторов и выбора электролита на фотоэлектрохимическую генерацию и эффективность активных реагентов для окисления основных компонентов органических загрязнителей, а также влияние адсорбции компонентов электролита на фотоэлектрокаталитические характеристики электродов. Высказаны предположения о перспективах метода фотоэлектрокаталитической очистки сточных вод от органических загрязнителей.

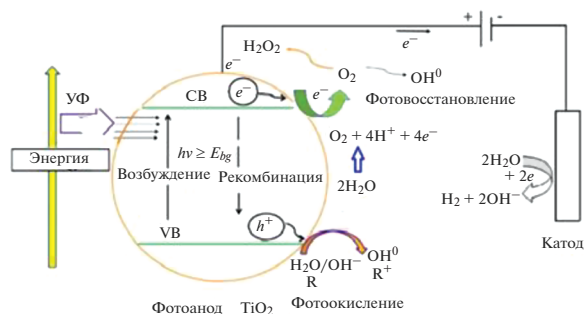
DOI: 10.31857/S0044185621040100

## ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение водных ресурсов органическими веществами, вызванное промышленной и сельскохозяйственной деятельностью человека, является серьезной экологической проблемой, влияющей на окружающую среду и здоровье населения. Этим обусловлена необходимость и важность различных нормативных документов, обеспечивающих нормальную жизнедеятельность в экосистеме и хорошее качество потребляемой воды [1, 2]. Многие отрасли промышленности, включая авиационную, текстильную, косметическую, бумажную, кожевенную, сельскохозяйственную, фармацевтическую, пищевую, производят большие объемы сточных вод, загрязненных красителями, тяжелыми металлами и различными органическими веществами в высокой концентрации. Например, в настоящее время около 280000 тонн текстильных красителей ежегодно сбрасывается в сточные воды и попадает в водную среду [3], в результате чего они обнаруживаются в реках, озерах, океанах и даже питьевой воде. Особое внимание уделяется стойким загрязнителям, особенно если они могут проявлять активность, нарушающую эндокринную систему.

Поэтому эффективная очистка промышленных и бытовых стоков представляет собой серьезную задачу, требующую быстрого решения для предотвращения еще большего ущерба окружающей среде.

За последние десятилетия были разработаны различные инновационные технологии, использующие физические, химические и биологические принципы для удаления загрязняющих веществ из воды. Большинство этих методов требует дорогостоящего оборудования и нередко характеризуется невысокой эффективностью, особенно в случае деградации ряда органических загрязнителей. Биологическая обработка стоков является наиболее дешевым процессом, но она может быть затруднена в случае присутствия в воде токсичных или биорефракционных молекул [4–6]. За последние три десятилетия были разработаны эффективные методы удаления стойких органических соединений из сточных вод [7, 8]. Эти методы основаны на генерации сильных окислителей, таких как гидроксильные радикалы ( $\cdot$ ОН), в достаточной концентрации для эффективного разложения и/или удаления органических загрязнителей. Гидроксильный радикал – второй (после фтора)



**Рис. 1.** Механизм фотоэлектрокаталитического процесса с использованием фотокатализатора  $\text{TiO}_2$  и реакции на его поверхности.

самый сильный окислитель, демонстрирующий высокий стандартный окислительно-восстановительный потенциал ( $E(\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2.81 \text{ В}$  (отн. с.в.э.) [9]) и константы скорости реакции с рядом загрязнителей порядка  $10^6$ – $10^{10} \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$  [10].

В последние годы для удаления стойких органических соединений из сточных вод были разработаны новые процессы, основанные на электрохимических технологиях [11], включающие анодное окисление, в котором  $\cdot\text{OH}$  – радикалы образуются на поверхности анода, а также использование реактива Фентона (электрофентон и фотоэлектрофентон). В другом развиваемом в последнее время методе очистки сточных вод – фотокатализе и фотоэлектрокатализе – используется полупроводниковый материал, обычно  $\text{TiO}_2$ , известный как фотокатализатор, на котором при освещении УФ или видимым солнечным светом происходит генерация электронно-дырочных пар, способных разлагать многие органические соединения и производить сильный окислитель  $\cdot\text{OH}$  на поверхности фотоэлектрода [12, 13]. Однако быстрая рекомбинация фотовозбужденных дырок и электронов снижает каталитическую эффективность полупроводниковых материалов [13], в результате чего очистка сточных вод с помощью фотокатализа часто не приводит к полному разложению загрязняющих веществ, но уменьшает их концентрацию и способствует образованию промежуточных продуктов. В последние годы широко изучается возможность очистки от органических загрязнений путем комбинирования фотокатализа и электрохимии, т.е. фотоэлектрокатализом. Метод основан на облучении полупроводникового электрода светом с энергией, равной или большей чем ширина его запрещенной зоны, при одновременном воздействии потенциала или тока. Такая комбинация способствует снижению рекомбинационных потерь и увеличивает каталитическую эффективность фотоанодов. По сравнению с обычным электрокатализом, фотоэлектрокатализ имеет преимущества, обусловленные

пониженным перенапряжением окислительных реакций, что значительно уменьшает энергозатраты.

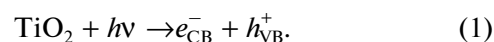
Целью данного обзора является рассмотрение выполненных в последние годы исследований по использованию фотоэлектрокатализа на полупроводниковых наноразмерных пленочных материалах для очистки сточных вод, загрязненных органическими веществами.

## ОСНОВЫ ФОТОЭЛЕКТРОКАТАЛИЗА

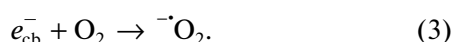
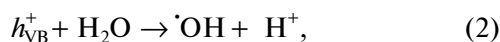
Фотокатализ и фотоэлектрокатализ основаны на инжекции фотовозбужденных электронов из валентной зоны (VB) полупроводника (полностью занятой электронами) в зону проводимости (CB), которая полностью свободна. В результате этого в валентной зоне происходит генерирование положительно заряженной вакансии – дырки ( $h_{\text{VB}}^+$ ). К настоящему времени хорошо разработан традиционный фотокатализ с использованием нанокристаллического диоксида титана в форме анатаза для фотокаталитического окисления органических загрязнителей в воде [14, 15]. Еще в 1964 году Като и др. [16] опубликовали работу по фотокаталитическому окислению тетралина (1,2,3,4-тетрагидронафталин) суспензией  $\text{TiO}_2$ . McIntock и др. [17] в дальнейшем исследовали фотокаталитическое окисление пропилена. В 1970-х годах Фудзисима и Хонда [18] показали возможность использования фотовозбужденного диоксида титана для разложения воды на водород и кислород в фотоэлектрохимической ячейке. В начале 1980-х гг. этот процесс был проанализирован с электрохимической точки зрения Бокрисом и др. [19, 20].

$\text{TiO}_2$  – это полупроводниковый материал с очень привлекательными свойствами, среди которых низкая стоимость, низкая токсичность и широкая запрещенная зона (3.2 эВ), что обеспечивает хорошую стабильность и предотвращает фотокоррозию [21, 22]. На рис. 1 показан механизм процессов, происходящих в полупроводнике  $\text{TiO}_2$  n-типа при освещении [9].

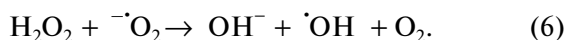
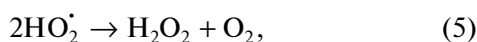
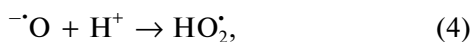
В процессе фотокатализа наночастицы  $\text{TiO}_2$  в модификации анатаз, в коллоидной суспензии или нанесенные в виде тонкой пленки на проводящую подложку, облучаются светом с энергией фотонов ( $\lambda < 380 \text{ нм}$ ), достаточной для переноса электронов из валентной зоны в зону проводимости ( $e_{\text{CB}}^-$ ). При этом в валентной зоне создаются положительно заряженные вакансии, или дырки ( $h_{\text{VB}}^+$ ), согласно [23–25]:



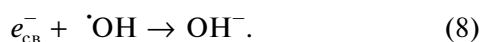
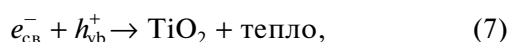
Фотогенерированные дырки  $h_{VB}^+$  являются сильными окислителями и могут окислять органические соединения и воду. Активированные электроны в зоне проводимости  $e_{CB}^-$ , являющиеся потенциальными восстановителями, могут восстанавливать растворенный кислород с образованием супероксидного радикала  $\cdot O_2$  (способен окислить органические загрязнители до полной минерализации). Эти процессы можно описать реакциями (2) и (3):



Кроме того, могут образовываться и другие активные формы кислорода, такие как  $H_2O_2$  и гидрпероксильный радикал  $HO_2\cdot$ , в соответствии с реакциями (4), (5) и (6):



Снижение эффективности фотокатализа происходит, главным образом, из-за рекомбинации продвигаемых в зону проводимости электронов либо с непрореагировавшими дырками, либо с адсорбированными гидроксильными радикалами [26–28]:



Реакция (7) представляет собой главное препятствие для эффективного использования классического фотокатализа. Добавление электрохимических технологий, а именно фотоэлектролиза, может обеспечить гораздо более высокую эффективность очистки сточных вод за счет снижения рекомбинационных потерь. Метод фотоэлектрокатализа заключается в наложении либо постоянной плотности тока  $j$ , либо постоянного анодного потенциала ( $E_{\text{фотоанод}}$ ) на тонкую пленку  $TiO_2$ , подвергнутую УФ-облучению. Поглощаемое диоксидом титана излучение вызывает увеличение концентрации свободных носителей заряда в приповерхностном слое фотоэлектрода, а также снижение поверхностного потенциального барьера (изгиб зон).

Когда потенциал полупроводника положительнее потенциала плоских зон, то зоны загнуты вверх, и фотогенерированные дырки ( $h^+$ ) мигрируют к поверхности электрода, а электроны движутся к коллектору и – при замкнутой цепи – далее к катоду. Это вызывает торможение реакций (3), (7), (8) и способствует образованию большего

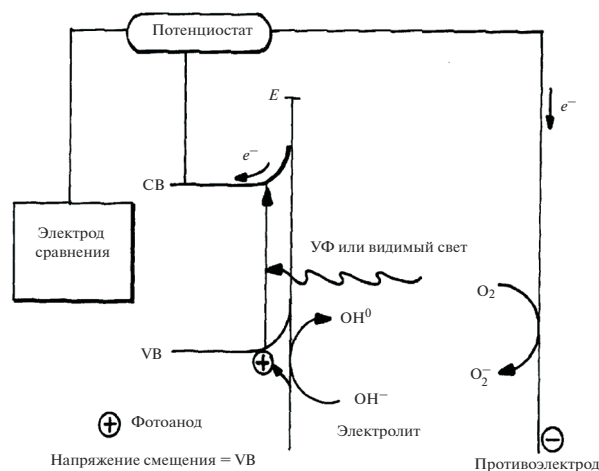


Рис. 2. Схематическое изображение процессов, генерируемых на полупроводниковом фотоаноде.

количества дырок по реакции (1), а  $\cdot OH$  радикалы, образующиеся по реакции (2), значительно усиливают окисление органических соединений по сравнению с фотокатализом [17, 29, 30].

Реакции фотоэлектроокисления органических соединений на электродах из  $n-TiO_2$  (в модификации анатаза) исследуются уже более 30 лет [31–46]. Однако ширина запрещенной зоны анатаза (~3.2 эВ) обеспечивает его активность только в УФ области спектра, составляющей всего 3–5% от всего спектра солнечного света [42–45], что оставляет неиспользованной почти половину всей солнечной энергии. Поэтому повышение эффективности реакций фотокаталитического и фотоэлектрокаталитического окисления на  $n-TiO_2$  связывают, в первую очередь, с увеличением доли видимого света ( $\lambda = 400–780$  нм), поглощаемого фотокатализатором, для более полного использования солнечной радиации, а также с уменьшением скорости рекомбинации фотогенерируемых пар электрон–дырка. Для решения этих задач в течение последних десятилетий на основе диоксида титана разработаны наноматериалы второго (легированные металлами) и третьего (легированные неметаллами) поколения для применения в различных областях, связанных с фотокатализом и фотоэлектрохимией [46–56].

### Типы фотоанодов

Применимость и эффективность фотоэлектрокатализа для очистки от органических загрязнителей напрямую связана с материалом, из которого изготовлен фотоанод, и его фотоэлектрокаталитическими свойствами. Основным компонентом фотоанода является полупроводник, закрепленный на проводящей подложке.

Для деградации органических загрязнителей полупроводниковый материал должен характеризоваться соответствующим положением валентных зон и зон проводимости, связанным с потенциалами окисления и восстановления загрязнителей, хорошо поглощать свет в УФ и, по возможности, в видимой области солнечного спектра, обладать хорошей электропроводностью, низким сопротивлением переноса заряда, долговременной стабильностью, механической прочностью, высокой коррозионной стойкостью, низкой стоимостью и высокой эффективностью. Эффективность полупроводниковых фотоэлектрокаталитических, в свою очередь, зависит от степени разделения фотогенерируемых зарядов (электронов и дырок) и скорости их рекомбинации. Фотоэлектрохимическая деградация загрязнителей происходит на поверхности электродов. В этой связи преимущества имеют наноразмерные материалы, обладающие развитой поверхностью, а работы, направленные на их синтез и исследование активности в реакциях деградации органических соединений, вызывают большой интерес [57–59]. Появление новых возможностей для оценки физико-химических характеристик полупроводниковых материалов в процессе решения прикладных задач привело и к углублению знаний о механизме фотоэлектрокатализа при деградации органических соединений [60].

Для фотоэлектрокаталитического удаления органических загрязнителей, таких как красители, фармацевтические препараты, пестициды, поверхностно-активные вещества, хлорорганические соединения и др., присутствующие в сточных водах, можно использовать различные полупроводниковые материалы [61–63]. При этом эффективность работы фотоэлектрода в большей степени зависит от состава, морфологии и ширины запрещенной зоны полупроводника, а также от толщины активного слоя фотоэлектрода. Наиболее распространенными и изученными являются фотоаноды на основе  $\text{TiO}_2$  вследствие его нетоксичности, оптических свойств, дешевизны и биосовместимости. Однако разрабатываются и исследуются и другие полупроводниковые фотоактивные материалы, такие как  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{BiPO}_4$  и др., а также композиты на их основе [64].

#### *Фотоаноды из $\text{TiO}_2$*

С фотоанодом из  $\text{TiO}_2$  выполнено наибольшее количество исследований, поскольку диоксид титана имеет достаточно положительный край валентной зоны, благодаря чему может окислять воду с образованием кислорода. Кроме того, он чрезвычайно стабилен в водных растворах электролитов, устойчив к фотокоррозии и характеризуется, соответственно, длительным сроком

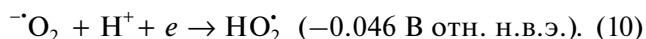
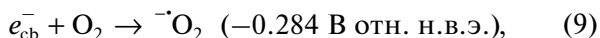
службы [64]. Объем работ по применению  $\text{TiO}_2$  значительно увеличился после публикации в 1972 г. статьи о фотолитизе воды в журнале *Nature* [18]. В литературе описаны три основных полиморфных модификации  $\text{TiO}_2$ : рутил, анатаз и брукит. Согласно данным Фудзишима и др. [65], рутил является наиболее стабильной фазой для частиц размером свыше 35 нм, в то время как анатаз – самая стабильная фаза для наночастиц диаметром менее 11 нм. Для наночастиц промежуточного размера 11–35 нм наиболее стабильной фазой является брукит. Было обнаружено, что анатаз – это единственная фаза, которая имеет нанокристаллическую структуру [66]. Рутил, анатаз и брукит характеризуются разной шириной запрещенной зоны (3.0, 3.22 и 3.23 эВ соответственно) и демонстрируют разные свойства в фотокаталитических реакциях [64–66]. Поскольку анатаз проявляет более высокую фотокаталитическую активность, большая часть практических работ по фотокатализу и фотоэлектрокатализу выполнена именно с анатазом как в виде порошков, так и в виде тонких пленок. Хотя превращение порошков  $\text{TiO}_2$  в пленки приводит к значительному уменьшению площади поверхности и, следовательно, снижению эффективности разложения загрязняющих веществ [67], использование пленок наноразмерного  $\text{TiO}_2$  более практично по сравнению с порошковым катализатором, так как позволяет избежать высоких затрат на процессы регенерации фотокатализатора после очистки сточных вод [68].

#### *Фотоаноды из $\text{WO}_3$*

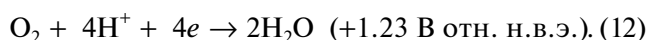
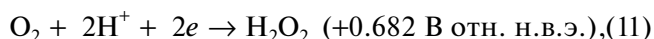
Фотокатализатор  $\text{WO}_3$  для разложения органических соединений как в жидкости, так и в газовой фазе является хорошей альтернативой диоксиду титана благодаря тому, что имеет меньшую ширину запрещенной зоны (2.5–2.7 В) и, таким образом, работает в области видимого света 459–490 нм [69–71].  $\text{WO}_3$  привлекает внимание также благодаря своей высокой стабильности в кислых растворах, значительной окислительной способности дырок валентной зоны, хорошей проводимости и устойчивости к фотокоррозии [72]. Фотокаталитическая активность чистого  $\text{WO}_3$  относительно невысока из-за быстрой рекомбинации электронно-дырочных пар [73]. Тем не менее, этот полупроводник является перспективным материалом для фотоэлектрокаталитической деградации органических соединений [74].

В результате инъекции электронов в зону проводимости  $\text{WO}_3$ , образующиеся при фотовозбуждении дырки окисляют воду с генерацией  $\cdot\text{OH}$ -радикалов, которые, в свою очередь, могут окислять различные органические соединения [75]. Электроны в зоне проводимости могут восстанавливать кислород до анион-радикалов  $\cdot\text{O}_2^-$ ,

которые в присутствии доноров протонов образуют, соответственно, радикалы  $\text{HO}_2^\cdot$  [76, 77]:



Модифицирование фотоанода из  $\text{WO}_3$  платиной улучшает его фотокаталитические свойства вследствие увеличения скорости восстановления кислорода по реакциям [78]:

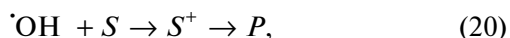
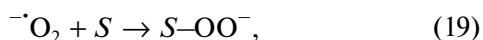
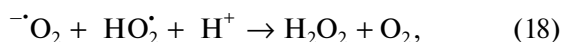
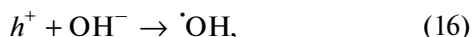
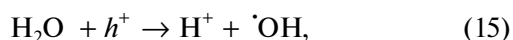
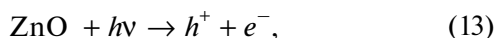


Поскольку фотогенерируемая пара электрон/дырка легко рекомбинирует, это приводит к низкой фотонной эффективности  $\text{WO}_3$  в таких практических приложениях, как очистка сточных вод. Следовательно, и в данном случае использование комбинированных фотоэлектрокаталитических процессов, облегчающих эффективное разделение фотогенерируемых пар, будет способствовать окислению органических соединений и продуктам их разложения [79].

#### Фотоаноды из ZnO

Наряду с диоксидом титана, одним из наиболее изученных полупроводниковых материалов является оксид цинка ZnO, обладающий большим коэффициентом оптического поглощения, высокой химической и термической стабильностью, высокой подвижностью электронов [74, 80], низкой стоимостью и экологичностью.

В ряде работ было продемонстрировано, что ZnO также является эффективным фотокатализатором для разложения загрязнителей [81–84]. Преимущество ZnO по сравнению с  $\text{TiO}_2$  заключается в том, что он поглощает большую часть УФ-спектра, а соответствующий порог в диапазоне видимого света составляет 425 нм. Механизм гетерогенной фотодегградации органических загрязнителей на ZnO аналогичен таковому на  $\text{TiO}_2$  и может быть описан реакциями [81]:



где  $S$  – органическое соединение,  $S^+$  – промежуточное соединение,  $P$  – продукт деградации.

Когда ZnO облучают светом, электроны из валентной зоны продвигаются в зону проводимости, генерируя дырку (уравнение (13)). Дырки в валентной зоне ZnO могут окислять адсорбированные молекулы воды или гидроксид-ионы с образованием гидроксильных радикалов (уравнения (15), (16)), в то время как электроны в зоне проводимости на поверхности катализатора могут восстанавливать  $\text{O}_2$  до супероксид-аниона (уравнение (17)). Далее этот анион-радикал в присутствии органических соединений может приводить к образованию органических пероксидов или же перекиси водорода (уравнения (18), (19)). Гидроксильный радикал атакует присутствующие органические соединения и промежуточные продукты (уравнение (20)), приводя таким образом к очистке сточных вод [85, 86].

#### Фотоаноды из гематита и других полупроводниковых материалов для деградации органических загрязнителей

Гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  является полупроводником с высокой энергией запрещенной зоны (2.1–2.2 эВ) и способен фотовозбуждаться в видимой области спектра [69, 74]. Этот материал характеризуется низкой стоимостью, нетоксичностью и хорошей химической стойкостью в большинстве водных растворов при  $\text{pH} > 3$  [87, 88], поэтому может найти применение для фотоэлектрокаталитического разложения органических загрязнителей [89, 90]. Как и оксид вольфрама, гематит демонстрирует пониженную эффективность в фотокаталитических процессах из-за высокой скорости рекомбинации фотоиндуцированных пар  $e^-/h^+$ . Он также обладает невысокой проводимостью, что может быть недостатком с точки зрения его применения в качестве материала для фотоэлектродов. Однако этот недостаток можно устранить, допируя  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  подходящими металлами [90].

Ванадат висмута  $\text{BiVO}_4$  – еще один полупроводник с относительно низкой энергией запрещенной зоны (2.4–2.5 эВ), который может возбуждаться видимой частью солнечного спектра [91]. Этот оксид нетоксичен, но стабилен только при почти нейтральном pH. Хотя ванадат висмута характеризуется относительно низкой фотонной эффективностью и подвержен фотокоррозии [92], он часто сочетается с другими полупроводниками, например  $\text{WO}_3$  [93], и используется для фотоэлектрокаталитического разложения органических загрязнителей. Можно отметить еще целый ряд полупроводниковых фотоэлектродов, таких как CdS, MoS,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{BiPO}_4$ ,

$\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  и др., которые также применялись для фотоэлектрокаталитического разложения различных загрязняющих веществ, включая красители и фармацевтические препараты [64, 74, 94–96].

#### *Композиты на основе $n\text{-TiO}_2$ для улучшения фотоэлектрокатализа*

Хотя в настоящее время диоксид титана является наиболее подробно изученным фотокатализатором, его фотокаталитическая эффективность все еще не достигает желаемого уровня. Поэтому многие исследователи прилагают усилия для устранения недостатков  $\text{TiO}_2$ , используя различные приемы, такие как легирование  $\text{TiO}_2$  металлами и неметаллами, декорирование узкополосными щелевыми полупроводниками, сочетание с углеродными материалами, полимерами и т. д.

Так, в литературе имеются данные об использовании переходных металлов, в частности вольфрама и железа, для уменьшения ширины запрещенной зоны  $\text{TiO}_2$  [95, 97]. Описание различных методов легирования диоксида титана оксидом вольфрама представлено в целом ряде работ [95, 98–106]. Оптимальная фотоэлектрокаталитическая активность легированного вольфрамом диоксида титана была достигнута при использовании в качестве легирующей добавки вольфрамата натрия при изготовлении нанотрубок  $\text{TiO}_2$  путем анодирования титана в глицериновом фторидсодержащем электролите [103]. Свойства этого композита улучшались при отжиге фотокатализатора до достижения кристаллической фазы анатаза. Оценка фотоэлектрокаталитической активности проводилась на примере фотодегградации Родамина В. Было показано, что на пленках, полученных жидкофазным легированием диоксида титана вольфрамом, оптимальная фотоэлектрокаталитическая деградация додецилбензолсульфоната при освещении видимым светом достигала 84.8% за 4 ч при потенциале фотоанода 1.0 В. В работе [104] была изучена фотокаталитическая деградация гербицида имазапира (в видимом свете и при УФ-освещении) на мезопористом нанокompозите  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  при содержании  $\text{WO}_3$  до 5 мас. %. Опубликованы данные о деградации фосфорорганических пестицидов на фотокатализаторе  $\text{WO}_3$  (2–5%)/ $\text{TiO}_2$ , на котором при освещении видимым светом достигнута каталитическая активность около 80% [105]. При этом авторы отмечают, что непропорционально большое количество вольфрама или оксида вольфрама может усилить рекомбинацию заряда в двухкомпонентном фотокатализаторе, уменьшая таким образом его фотокаталитическую активность.

Мартинс и сотрудники исследовали оптимальное количество оксида вольфрама, который

должен быть электроосажден на поверхности нанотрубок  $\text{TiO}_2$  для фотоэлектрохимического окисления эндокринного разрушителя пропилпарабена [106]. Нанотрубки из  $\text{TiO}_2$ , декорированного вольфрамом, показали высокую активность и прочность на 20% выше, чем у нанотрубок из чистого  $\text{TiO}_2$ . При потенциале 1.5 В полная минерализация 94% общего количества органических веществ была достигнута за 60 мин при pH раствора 3.0.

Высокую активность при фотоэлектрокатализе муравьиной кислоты продемонстрировал полученный золь-гель методом фотоанода из  $\text{TiO}_2$ –1% Pt [107]. Похожие данные о фотоэлектрокаталитической активности электродов из легированного платиной диоксида титана в разложении органических загрязнителей опубликовали и другие исследователи [108, 109]. Как показано в работе [110], эффективность фотоэлектроокисления зависит не только от природы окисляемых органических веществ, но и от степени окисленности легирующего компонента. Установлено, что платина в нулевой валентности  $\text{Pt}^0$  наиболее активна при окислении глюкозы [111]. При этом пленки  $\text{TiO}_2$  с Pt, осажденной при потенциале +0.1 В относительно равновесного, окисляют глюкозу лучше, чем нелегированный  $\text{TiO}_2$  [111, 112].

Диоксид титана, покрытый серебром, также проявил хорошие фотоэлектрокаталитические свойства при очистке воды от органических загрязнителей [113, 114]. Механизм фотоэлектрохимической деградации микроцистина-LR (MC) на композитных наноструктурных материалах из диоксида титана с серебром был исследован в работах [115–120], где показано, что MC окисляется образующимися при освещении дырками, а также гидроксильными и супероксидными радикалами [118]. MC является результатом деятельности цианобактерий, обнаруживаемых в озерах, реках, прудах и питьевой воде и признанных загрязняющим пресную воду агентом [119]. Фотокаталитическая активность пленок  $\text{TiO}_2$ , легированных золотом, изучена в работах [121–123]. В частности, на примере фотозлектродеградации бензойной кислоты проведено сравнительное исследование чистого диоксида титана и  $\text{TiO}_2$ , легированного золотом путем химического пиролиза [123].

Большое число опубликованных работ посвящены модифицированию диоксида титана ионами переходных металлов (V, Co, Fe, Bi, Pb и др.) или неметаллическими элементами, такими как C, N, S или I, с целью разработать катализатор, реагирующий на видимый свет [124–139]. Помимо увеличения фотоактивности в видимой области спектра, ставится задача повысить термическую и коррозионную стабильность легированного диоксида титана, а также снизить рекомбинацион-

ные потери носителей заряда при проведении фотоэлектрокаталитических реакций окисления органических загрязнителей. Одна из стратегий для достижения этой цели может заключаться в соединении диоксида титана с другими полупроводниковыми материалами, обладающими меньшей шириной запрещенной зоны, например с  $\text{In}_2\text{O}_3$ , который может служить сенситизатором для поглощения видимого света.  $\text{In}_2\text{O}_3$  представляет собой двухзонный полупроводник с прямой запрещенной зоной 3.6 эВ и непрямой запрещенной зоной 2.8 эВ [140]. Учитывая, что ширина непрямой запрещенной зоны  $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $E_g = 2.8$  эВ) ниже, чем у  $\text{TiO}_2$  ( $E_g = 3.0$  эВ для рутила, 3.2 эВ для анатаза), а зона проводимости  $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $E_{\text{CB}} = -0.63$  В отн. н. в. э) выше, чем у  $\text{TiO}_2$  ( $E_{\text{CB}} = -0.4$  В отн. н. в. э), возникают благоприятные условия для создания гетероструктуры, в которой возможно разделение фотогенерированных носителей заряда (вероятен перенос электронов из зоны проводимости  $\text{In}_2\text{O}_3$  в зону проводимости  $\text{TiO}_2$ ) [141]. Такое разделение фотоиндуцированных электронов и дырок будет способствовать улучшению фотокаталитической эффективности  $n\text{-TiO}_2$  в видимой области спектра. Изучение свойств разнообразных фотокатализаторов на основе  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , полученных в виде наночастиц и пленок, активно развивается в последнее время [142–147]. Показано, что среди полученных материалов нанопорошки  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  обладают наиболее высокой фотокаталитической активностью вследствие их большей площади поверхности. Однако, как было отмечено выше, использование взвешенных частиц имеет свои ограничения из-за вероятности их потерь на стадии разделения катализатора и продуктов реакции. Пленочные фотоаноды на основе как чистого  $\text{TiO}_2$ , так и  $\text{TiO}_2$ , легированного ионами индия, висмута и свинца были исследованы в работах [148–153]. На основе золь-гель синтеза авторы разработали метод получения пленочных покрытий, состоящих из наноразмерных оксидов со структурой анатаза. Полученные таким способом образцы  $\text{TiO}_2$ , содержащие от 0.5 до 20% Вi, были испытаны в [149, 150]. Было показано, что легирование диоксида титана ионами висмута приводит к сдвигу поглощения в видимую область спектра электромагнитного излучения, при этом уровень поглощения зависит от концентрации висмута и достигает максимума для образцов, содержащих 0.5 и 1.0% Вi. На основании данных рентгенофазового анализа авторы предположили, что повышение содержания висмута до 20% приводит к возрастанию микрофазового расслоения с упорядочением аморфизированной фазы оксида висмута и оксида титана.

Полученные покрытия были исследованы в качестве катализатора фотоэлектрокаталитического окисления муравьиной кислоты при освещении

как монохроматическим, так и видимым светом. Согласно полученным данным, наибольший каталитический эффект наблюдается на образце, содержащем 1.0 мас. % висмута, при этом окисление муравьиной кислоты в видимой области спектра, возможно, связано со снижением ширины запрещенной зоны легированного диоксида титана до 2.7 эВ и сопровождается адсорбцией формиат-аниона на поверхности освещаемого фотоанода.

Авторы работы [152] изучали фотоэлектрокаталитическую активность изготовленных с использованием золь-гель метода пленочных нанокристаллических фотоанодов из диоксида титана, модифицированного ионами  $\text{In}^{3+}$  в концентрации от 1.0 до 10 мас. % (от 0.23 до 2.52 ат. %), на примере реакций электроокисления метилового спирта и муравьиной кислоты при освещении монохроматическим и видимым светом. Было показано, что активность таких анодов снижается симбатно с увеличением содержания In как при освещении монохроматическим светом (369 и 461 нм), так и при освещении имитатором солнечного спектра, и высказано предположение, что высокая фотоэлектрохимическая активность образца с низкой концентрацией In связана с тем, что поглощенный ионами In электрон может быть легко отдан в соседний кристаллит  $\text{TiO}_2$  вследствие вышеупомянутой разницы в положении зон проводимости  $\text{In}_x\text{O}_y$  и  $\text{TiO}_2$ . При этом увеличение электрокаталитической активности при снижении концентрации индия справедливо как для видимой, так и ближней УФ области солнечного спектра. Используя метод модуляционной спектроскопии фототока (IMPS), авторы определили константу скорости рекомбинации и эффективность переноса носителей заряда в присутствии метанола.

В последние четыре десятилетия с целью поиска эффективных фотокатализаторов для деградации органических загрязнителей были исследованы и другие полупроводниковые смешанные оксиды, среди которых  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{ZnWO}_4$ ,  $\text{NiWO}_4$ ,  $\text{CuWO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  [154–166]. Уже более 35 лет вызывает интерес фотоанод из гематита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Mesa и др. недавно опубликовали результаты сравнительного исследования фотоэлектроокисления метанола на фотоанодах из  $n\text{-TiO}_2$  (анатаз) и гематита в 0.1 М NaOH при солнечном облучении в 100 мВт  $\text{см}^{-2}$  (1 sun) [155]. Согласно этим данным, величина предельного фототока для фотоанода из гематита достигала 4.0  $\text{мА см}^{-2}$ , что на порядок выше чем на фотоаноде из  $n\text{-TiO}_2$  и в несколько раз превышает предельный ток фотоэлектроокисления метанола на фотоаноде из  $\text{TiO}_2$ , легированного 0.13 ат. % Вi (0.6  $\text{мА см}^{-2}$  [149]). Следует отметить, однако, что при одной и

той же плотности фототока ( $0.6 \text{ mA cm}^{-2}$ ) перенапряжение на гематитном фотоаноде на  $\sim 0.6 \text{ В}$  больше, чем на фотоаноде из  $\text{TiO}_2$ , легированного висмутом [150], так что фотоэлектроокисление метанола на гематите, по-видимому, требует более высокого расхода энергии по сравнению с фотоанодами из легированного диоксида титана.

Как было показано Сузой и др. [157], высокотемпературный отжиг гематита в присутствии некоторых промоторов (например,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Sn}$ ) приводит к его модификации и превращению в высокоактивный поликристаллический материал, который демонстрирует наиболее высокие характеристики с точки зрения фотоэлектрохимических процессов (что, вероятно, связано со снижением электронно-дырочной рекомбинации) и поэтому имеет хорошие перспективы для практического применения.

#### *TiO<sub>2</sub>, модифицированный неметаллами*

Данные целого ряда исследований показали, что легирование  $\text{TiO}_2$  неметаллическими элементами приводит к облегчению поглощения света диоксидом титана и уменьшению рекомбинации фотогенерированных носителей заряда. В работах [167–173] изучена фотохимическая и фотоэлектрохимическая деградация органических загрязнителей на фотокатализаторах из диоксида титана, модифицированного различными добавками.

Например, легирование  $\text{TiO}_2$  фтором приводит к образованию ионов  $\text{Ti}^{3+}$  (за счет компенсации заряда между фторидом  $\text{F}^-$  и  $\text{Ti}^{4+}$ ), которые сдерживают рекомбинацию фотогенерированных электронно-дырочных пар [167, 168]. Кроме того, присутствие фтора увеличивает кислотность поверхности  $\text{TiO}_2$ , что сопровождается увеличением адсорбируемости органических загрязнителей. В работе [168] проведена оценка деградации фенола на фотоэлектроде из  $\text{F-TiO}_2$  в зависимости от приложенного потенциала и показано, что с увеличением последнего степень деградации фенола снижается. Авторы объясняют это накоплением на фотоэлектроде большого количества промежуточных продуктов, которые затрудняют доступ к поверхности свежих порций фенола и снижают скорость его деградации.

Ли и соавторы разработали простой способ приготовления фотоэлектродов из  $\text{TiO}_2$ , легированного бором [172]. При этом формируется гибридный электрод, подобный сочетанию  $\text{TiO}_2$  с легированным бором алмазом (BDD) – так называемый фотоэлектрокаталитический диод [173], имеющий  $p-n$  переход, что снижает рекомбинацию электронов и дырок. Было показано, что легированный бором диоксид титана обладает улучшенной кристалличностью, а поглощение им

света сдвигается в видимую область солнечного спектра. Измерения фотоэлектрокаталитической активности в реакции деградации фенола при освещении видимым светом показали большую скорость реакции по сравнению с прямым фотоллизом [169].

Авторы работ [174–178] исследовали фотоэлектрохимическую деградацию красителей на  $\text{TiO}_2$ , легированном серой и азотом, а также на гетероструктурах  $\text{TiO}_2$  с сульфидами различных металлов ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ). Было показано, что допирование  $\text{TiO}_2$  азотом расширяет диапазон поглощения до видимого света и снижает рекомбинационные потери, а построение гетероперехода сульфид металла/ $\text{TiO}_2$  открывает новые возможности для фотоэлектрохимических приложений, включая фотодеградацию органических соединений, производство водородного топлива и конверсию  $\text{CO}_2$  [178].

#### *Модифицирование TiO<sub>2</sub> углеродными материалами*

Углеродные наноматериалы обладают преимуществами благодаря их химическому составу, инертности и электрическим свойствам [179]. Кроме того, легирование  $\text{TiO}_2$  углеродом благоприятно из-за значительного перекрытия между состояниями легирования вблизи края валентной зоны и состояния  $\text{O}2p$  [179]. В частности, углеродные нанотрубки, широко используемые в гетерогенном фотокатализе благодаря их большой удельной поверхности и высокой адсорбционной способности, являются хорошими легирующими добавками для оксидов металлов [180]. Так, Хан и соавторы использовали  $\text{TiO}_2$  в сочетании с углеродом для облегчения фотохимического расщепления воды при освещении видимым светом и показали его более высокую фотоэлектрокаталитическую активность по сравнению с немодифицированным  $\text{TiO}_2$  [181].

Чен и др. синтезировали  $\text{TiO}_2$ , легированный углеродными нанотрубками, используя модифицированный золь-гель метод, а полученный композит был нанесен на проводящее стекло из оксидов индия и олова [182]. Было установлено, что углерод замещает кислород в решетке анатаза с образованием связей  $\text{Ti-C}$  и  $\text{Ti-O-C}$ , что благоприятствует фотоэлектрохимической активности при освещении видимым светом. Авторы также определили оптимальное количество углеродных нанотрубок, приводящее к увеличению фототока при фотоэлектрохимической деградации фенола [182].



### *Модифицирование $TiO_2$ полимерами*

Фотоэлектрод на основе полианилина был использован в цветосенсибилизированном солнечном элементе в качестве противоэлектрода [183]. Помимо того что полианилин стабилен и его легко синтезировать, он демонстрирует эффективные возможности для переноса заряда. Так, полианилин в сочетании с диоксидом титана промотирует фотоэлектрохимическое удаление органических загрязнителей [184]. Сенсибилизация  $TiO_2$  полианилином увеличивает поглощение и отражение света при фотокатализе. Для фотоэлектрокаталитической деградации органических загрязнителей Ли и др. изготовили модифицированный полианилином фотоэлектрод из нанотрубок  $TiO_2$ , используя метод электроосаждения, и показали, что сенсибилизированные полианилином массивы нанотрубок  $TiO_2$  демонстрируют смещение поглощения в видимую область солнечного спектра за счет сильного взаимодействия между N—H группами полианилина и поверхностью нанотрубок  $TiO_2$  [185]. Ян с сотрудниками исследовали синергетический эффект хрома и полианилина при модификации частиц  $TiO_2$  [186]. В этом случае шестивалентный хром легировал  $TiO_2$  в процессе электрохимического окислительного синтеза нанотрубок  $TiO_2$  с последующей адсорбцией на них полианилина. В то время как хром способствовал переходу электронов из валентной зоны в зону проводимости диоксида титана, полианилин увеличивал способность композита к поглощению света [187, 188]. Была показана высокая фотоэлектрокаталитическая активность модифицированных хромом и полианилином фотоанодов в реакции деградации п-нитрофенола по сравнению с фотоанодами из Cr— $TiO_2$  [186].

### *Материалы из структурированного $TiO_2$*

Фотокаталитическая эффективность  $TiO_2$  в большой степени зависит от его структуры. Генерация электронно-дырочных пар при поглощении света пленочными наноструктурами  $TiO_2$  в виде трубок, проволоки, столбиков и т.п. была исследована в работах [189, 190]. В целом, среди наноструктурированных материалов именно нанотрубки  $TiO_2$  считаются наиболее подходящим материалом с точки зрения увеличения поверхности без увеличения геометрической площади [191]. Существует несколько методов получения нанотрубок  $TiO_2$ , которые включают анодное окисление, золь-гель метод, электроосаждение, гидротермальный и темплатный синтез [192, 193].

Использование электрохимического анодирования Ti во фторидных электролитах является относительно простым способом получения массивов нанотрубок  $TiO_2$ . Их рост происходит в не-

сколько стадий. Сначала на поверхности титана формируется барьерный слой, представленный нанопорами. В процессе дальнейшего анодирования анионы из электролита могут мигрировать в нанопоры, а частицы  $Ti^{4+}$ , образующиеся в результате окисления титана, перемещаются из нанопор в электролит.

Более низкая скорость растворения стенок нанопор по сравнению с их дном приводит к неуклонному увеличению диаметра и длины нанотрубок. Накопление анионов приводит к образованию растворимых соединений Ti—F и Ti—O—F и формированию массивов нанотрубок [194]. Структура нанотрубок  $TiO_2$  обеспечивает высокую эффективность переноса электронов и подавление рекомбинации фотогенерируемых электронно-дырочных пар. Внешнее электрическое поле еще больше способствует этому процессу. Упорядоченные массивы нанотрубок  $TiO_2$  с регулируемым внутренним диаметром, морфологией и длиной, изготовленные путем корректировки состава электролита и времени анодирования, продемонстрировали более высокую эффективность фотоэлектроокисления фармацевтического препарата Ацикловир по сравнению с его фотоокислением [194]. Эффективность фотоэлектрохимической деградации азокрасителей, в частности метилоранжа, на нанотрубках диоксида титана была подтверждена в работе [191]. Влияние морфологии нанотрубок  $TiO_2$  и их легирования на фотоэлектрохимическую активность фотоанодов было также показано в работах [195–199], в том числе на примере фотоэлектрохимической деградации хлортетрациклина.

Сравнение свойств нанотрубок, приготовленных путем анодирования титана и золь-гель методом, показало, что граница края поглощения УФ области зависит от размера кристаллитов и составляет 372 нм для наноразмерного катализатора  $TiO_2$ , полученного путем анодирования, и 385 нм для  $TiO_2$ , полученного золь-гель методом, т.е. ширина запрещенной зоны для нанотрубок  $TiO_2$ , приготовленных золь-гель методом, ниже, чем у нанотрубок  $TiO_2$ , полученных анодированием [191].

### *Влияние адсорбции на фотоэлектрокаталитические характеристики фотоэлектродов*

Тот факт, что процессы фотоэлектрокаталитического окисления протекают на поверхности фотоэлектрода, а не в объеме раствора, предполагает значимость соотношения между скоростью поверхностной адсорбции компонентов раствора и скоростью фотореакции [200]. Как правило, если скорость адсорбции выше скорости фотореакции на поверхности фотоанода, то именно

скорость фотореакции будет фактором, ограничивающим суммарную скорость процесса фотоокисления, и наоборот. Адсорбция реагентов, в целом, определяется площадью поверхности фотоэлектрода, а скорость фотоэлектрокаталитической реакции обусловлена поверхностным зарядом фотоэлектрода и конкуренцией ионов, участвующих в этой реакции. При фотоэлектрокаталитической деградации органических загрязнителей в водных растворах первичной реакцией может быть как прямое фотоэлектроокисление органического соединения дыркой, образующейся при освещении фотоанода, так и реакция окисления воды с образованием высокоактивного гидроксил-радикала и его последующей химической реакцией с органическим соединением в непосредственной близости от поверхности фотоанода с образованием продуктов деструктивного окисления. Влияние конкурирующих анионов при адсорбции органических соединений было изучено на фотоэлектроде из нанотрубок  $\text{TiO}_2$ , декорированных оксидом вольфрама [201]. В качестве анионов были выбраны хлориды, сульфаты, бикарбонаты и нитраты, т.е. те отрицательно заряженные частицы, которые влияют на адсорбцию и деградацию 4-нонилфенола в воде. Было показано, что гидроксильные и хлоридные анионы конкурируют при адсорбции, снижая скорость фотоокисления 4-нонилфенола фотогенерируемыми дырками ( $h^+$ ), поскольку последние окисляют анионы с образованием соответствующих радикалов [201]. При взаимодействии бикарбонат-анионов с  $\text{OH}^-$  – анионами выделяются пузырьки диоксида углерода, которые адсорбируются на положительно заряженной поверхности фотоанода, препятствуя поглощению света и затрудняя процесс деградации органического соединения [200].

Образование гидроксильного радикала не менее важно, чем адсорбция, поскольку этот радикал часто является первичным окислителем, участвующим в фотокаталитических и фотоэлектрокаталитических реакциях [202]. На процессы электрокаталитической деградации органических загрязнителей влияет и pH раствора, поскольку от него зависит конкурентная адсорбция анионов и окисляющегося субстрата [182].

Лю и др. оценили фотоэлектрокаталитическую деградацию гидрохлорида тетрациклина (ГТ) на фотоэлектроде из нанотрубок  $\text{TiO}_2$ , модифицированных полимером на основе метакриловой кислоты, показавшим высокую адсорбционную способность к ГТ [203].

#### *Фотоэлектрохимическая генерация окисляющих реагентов*

Для оценки эффективности деградации органических загрязнителей в ходе фотоэлектрохимического воздействия очень важно понимать роль и других окислительных процессов, протекающих одновременно с окислением основного субстрата-загрязнителя. Так, Дзанони и соотр. [204] изучали фотоэлектрохимическую деградацию 0.05 мМ  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{Na}_2\text{O}_{11}\text{S}_3$  (Remazol Brilliant Orange) на тонкопленочном фотоаноде из диоксида титана в различных фоновых электролитах при pH 6.0 в анодной камере фотоэлектрохимической ячейки при потенциале 1.0 В (отн. н. к. э) и освещении ртутно-ксеноновой лампой мощностью 450 Вт (УФ область спектра) в течение 30 мин. Было установлено, что фотоэлектрохимическая деградация происходит более эффективно на фоне NaCl, чем на фоне  $\text{NaClO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Авторы связывают такой результат с тем, что генерируемая дырка ( $h^+$ ) может окислить не только воду с генерацией  $\cdot\text{OH}$  радикалов, но и хлорид-ион с образованием сильных окислителей ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}\cdot$  и  $\text{Cl}^+$ ) и их последующим взаимодействием с красителем. В других работах эффективное фотоэлектрохимическое окисление генерированной при УФ освещении дыркой ( $h^+$ ) связывают с возможностью окисления сульфат-аниона до сильного окислителя пероксодисульфата  $(\text{S}_2\text{O}_8)_2$ , который затем участвует в реакции деградации основного субстрата-загрязнителя [205–210]. В работе [211] фармацевтический препарат диклофенак был подвергнут деградации в фотоэлектрохимической ячейке с освещаемым УФ светом фотоанодом из  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  и медным катодом при потенциале 1.5 В (отн. н. к. э) в присутствии добавки 10 мМ персульфата (pH 5.6). Высокую эффективность деградации авторы связали с возможностью генерации сильных окислителей – радикалов  $\cdot\text{OH}$  и  $\text{SO}_4\cdot$ , образующихся при фотоэлектроокислении электролита. Похожий механизм фотоэлектрохимической деградации органических загрязнителей был предложен в работах [207–216].

#### *Фотоэлектрохимические методы оценки эффективности фотоанодов*

Фотоэлектрохимические методы основаны на сочетании и изменении трех основных параметров: потенциала, фототока и интенсивности света. Для изучения фотоэлектрокаталитических свойств полупроводниковых фотоанодов широко используются стационарные методы, такие как измерение транзитов фототока и фотопотенциала, а также вольтамперометрия при постоянной интенсивности освещения. В последнее время для более детального исследования фотоэлектрохимиче-

ских процессов применяются и динамические методы, такие как спектроскопия фототока и фотопотенциала с модуляцией интенсивности света (IMPS, IMVS) и спектроскопия фотоэлектрохимического импеданса (PEIS). Эти методы позволяют получать информацию о процессах переноса заряда и рекомбинации электронно-дырочных пар в объеме полупроводника и на границе раздела полупроводник/электролит. Основы методов IMPS, IMVS и PEIS заложены в работах Питера [217–219], Барсукова, Макдональда [220] и Шефолда [221], а более подробно рассмотрены в более поздних работах, например Клотцем [222]. Результаты использования этих методов при изучении фотоэлектрокаталитической активности различных фотоанодов можно найти в работах [154, 222–224].

#### *Выводы и перспективы на будущее*

В заключение хотелось бы отметить, что фотоэлектрохимическая очистка сточных вод имеет преимущества по сравнению с другими методами, поскольку производится без применения химикатов. Кроме того, фотоэлектрохимическая деградация органических загрязнителей позволяет эффективно разлагать загрязняющие вещества с использованием доступного, устойчивого к коррозии и биосовместимого диоксида титана в качестве фотокатализатора. В последние годы были синтезированы, исследованы и предложены самые разные полупроводниковые материалы и композиты для фотоэлектрокаталитической деструкции органических соединений не только под воздействием ультрафиолетового излучения, но и при освещении видимым светом солнечного спектра. Накоплены данные о влиянии природы и состава электролита на генерацию высокоактивных промежуточных реагентов для деструкции стойких органических загрязнителей.

Модульность, малая занимаемая площадь и простая автоматизация делают фотоэлектрокаталитический метод наиболее перспективным среди других передовых методов окисления органических загрязнителей. В то же время необходимо подчеркнуть, что в некоторых случаях продукты фотоэлектрохимической деструкции могут быть более токсичными, чем исходные органические загрязнители, что требует более детального изучения механизма протекающих фотоэлектрокаталитических процессов и подбора условий, способствующих полной минерализации загрязнений. В настоящее время фотоэлектрохимическая очистка сточных вод проводится только в лабораторных условиях, и пока трудно оценить возможности масштабирования этого процесса в промышленном варианте. Для применения фотоэлектрокаталитических методов на промышленном уровне исследователям требует-

ся еще больше усилий для того, чтобы произвести высокоэффективные фотоаноды и катоды, оптимизировать состав электролита, pH процесса и т.п., а также разработать конструкцию высокопроизводительного фотоэлектрохимического реактора. Кроме того, судя по уже опубликованным данным, совместное использование и интеграция самых разных технологий может стать хорошей альтернативой для успешного решения задачи удаления загрязнений, содержащихся в сточных водах.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 14.1. “Углеродная энергетика: химические аспекты” и частично в рамках Госзаданий ИФХЭ РАН (Тема 47.23) и ИНХС РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brock T.C., Arts G.H., Maltby L. et al. // Integrated Environmental Assessment and Management. 2006. V. 2. № 4. P. e20.
2. Long R. // J. Energy and Natural Resources Law. 2011. V. 29 (1). P. 1.
3. Brillas E., Marti'nez-Huitle C.A. // Appl. Catal. B Environ. 2015. V. 166–167. P. 603.
4. Robinson T., McMullan G., Marchant R. et al. // Biore-sour. Technol. 2001. V. 77. P. 247.
5. Soli's M., Soli's A., Perez H.I. et al. // Process Bio-chem. 2012. V. 47. P. 1723.
6. Santos A.B., Cervantes F.J., Lier J.B. // Bioresour. Technol. 2007. V. 98. P. 2369.
7. Linares-Hernández I., Barrera-Díaz C., Bilyeu B. et al. // J. Hazardous Materials. 2010. V. 175. P. 688.
8. Oturan M.A., Aron J.J. // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2014. V. 44. P. 2577.
9. Dagherir R., Drogui P., Robert. D. // J. Photochem. Photobiol. A Chem. 2012. V. 238. P. 41.
10. Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. P. 513.
11. Brillas E., Marti'nez-Huitle C.A. (Eds.), Synthetic Di-iamond Films: Preparation, Electrochemistry, Char-acterization and Applications, Wiley, Weinheim, 2011.
12. Garcia-Segura S., Brillas E. // J. Photochem. Photobi-ol. C Photochem. Rev. 2017. V. 31. P. 1.
13. Mohammad A., Khan M.E., Karim M.R. et al. // Ap-plied Surface Science. 2019. V. 495. P. 143432.
14. Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A. // Surf. Sci. Rep. 2008. V. 63. P. 515.
15. Georgieva J., Valova E., Arnyanov S. et al. // J. Hazard. Mater. 2012. V. 211–212. P. 30.
16. Kato S., Masuo F. // Kogyo Kagaku Zasshi. 1964. V. 67. P. 42.
17. McLintock S., Ritchie M. // Trans. Faraday Soc. 1965. V. 61. P. 1007.
18. Fujishima A., Honda K. // Nature. 1972. V. 238. P. 37.
19. Bockris J.O'M., Khan S.U.M., Murphy O.J. et al. // Int. J. Hydrog. Energy. 1984. V. 9. P. 243.

20. Contractor A.Q., Bockris J.O'M. // *Electrochim. Acta*. 1987. V. 32. P. 121.
21. Peralta-Hernández J.M., Meas-Vong Y., Rodríguez F.J. et al. // *Water Res.* 2006. V. 40. P. 1754.
22. Zaroni M.V.B., Sene J.J., Anderson M.A. // *J. Photochem. Photobiol. A*. 2003. V. 157. P. 55.
23. Martínez-Huitle C.A., Brillas E. // *Appl. Catal. B Environ.* 2009. V. 87. P. 105.
24. Zouaghi R., Zertal A., David B. et al. // *J. Water Sci.* 2007. V. 20. P. 163.
25. Chen L., Zhao C., Dionysiou D. et al. // *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 2015. V. 307. P. 115.
26. Fernández-Ibáñez P., Polo-López M.I., Malato S. et al. // *Chem. Eng. J.* 2015. V. 261. P. 36.
27. Osugi M.E., Zaroni M.V.B., Chenthamarakshan C.R. et al. // *J. Adv. Oxid. Technol.* 2008. V. 11. P. 425.
28. Scott-Emuakpor E., Kruth A., Raab A. et al. // *Appl. Catal. B Environ.* 2012. V. 123–124. P. 433.
29. Li P.Q., Zhao G.H., Cui X. et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. P. 2375.
30. Wu Y.Q., Lu G.X., Li S.B. // *J. Phys. Chem.* 209. V. C 113. P. 9950.
31. Hemminger J.C., Carr R., Somorjai G.A. // *Chemical Physics Letters*. 1978. V. 57. № 1. P. 100.
32. Inoue T., Fujishima A., Konish S. et al. // *Nature*. 1979. V. 227. P. 637.
33. Hirano K., Bard A.J.Z. // *Electrochemical Society*. 1980. V. 127. № 5. P. 1056.
34. Reiche H., Bard A.J. // *J. American Chemical Society*. 1979. V. 101. № 11. P. 3127.
35. Kanno T., Oguchi T., Sakuragi H. et al. // *Tetrahedron Letters*. 1980. V. 21. № 5. P. 467.
36. Taniguchi I., Nakashima K., Yamaguchi H. et al. // *J. Electroanal. Chem.* 1982. V. 134. P. 191.
37. Гринберг В.А., Джавришвили Т.В., Васильев Ю.Б. и др. // *Электрохимия*. 1984. Т. 20. Вып. 1. С. 121.
38. Гринберг В.А., Васильев Ю.Б., Ротенберг З.А. и др. // *Электрохимия*. 1986. Т. 22. С. 1529.
39. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. // *Итоги науки и техники. Электрохимия*. Т. 18. М.: ВИНТИ, 1982. С. 3.
40. Mills A., Le Hunte S. // *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 1997. V. 108. № 1. P. 1.
41. Mills A., Lee S.K. // *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2002. V. 152. № 1–3. P. 233.
42. Anpo M., Takeuchi M. // *J. Catalysis*. 2003. V. 216. P. 505.
43. Antoniadou M., Lianos P. // *J. Nanoscience and Nanotechnology*. 2010. V. 10. № 9. P. 6240.
44. Li L., Zhang S., Li G., Zhao H. // *Analytica Chimica Acta*. 2012. V. 754. P. 47.
45. Grinberg V.A., Emets V.V., Modestov A.D. et al. // *Russian J. Electrochemistry*. 2017. V. 53. № 2. P. 217.
46. Wen J., Li X., Liu W. et al. // *Chinese J. Catalysis*. 2015. V. 36. № 12. P. 2049.
47. Su R., Bechstein R., Kibsgaard J. et al. // *J. Materials Chemistry*. 2012. V. 22. № 45. P. 23755.
48. Tu Y.F., Huang S.Y., Sang J.P. et al. // *Materials Research Bulletin*. 2010. V. 45. № 2. P. 224.
49. Гринберг В.А., Емец В.В., Майорова Н.А. и др. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2018. Т. 54. С. 55.
50. Baifu Xin, Liqiang Jing, Zhiyu Ren et al. // *J. Physical Chemistry B*. 2005. V. 109. P. 2805.
51. Sajjad S., Leghari S.A.K., Chen F. et al. // *Chemistry – A European J.* 2010. V. 16. № 46. P. 13795.
52. Andronic L., Enesca A., Vladuta C. et al. // *Chemical Engineering J.* 2009. V. 152. P. 64.
53. Hajjaji A., Atyaoui A., Trabelsi K. et al. // *American J. Analytical Chemistry*. 2014. V. 5. № 8. P. 473.
54. Hoang S., Berglund S.P., Hahn N.T. et al. // *J. American Chemical Society*. 2012. V. 134. P. 3659.
55. Hoang S., Guo S.W., Hahn N.T. et al. // *Nano Letters*. 2011. V. 12. P. 26.
56. Wang G.M., Wang H.Y., Ling Y.C. et al. // *Nano Letters*. 2011. V. 11. P. 3026.
57. Rajeshwar K., Ibanez J.G. *Fundamentals and Application in Pollution Abatement*, Academic Press, San Diego, CA, 1997.
58. Brillas E., Cabot P.L., Casado J., Tarr M. (Ed.), *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants Environmental and Industrial Applications*, Marcel Dekker, New York, 2003. P. 235.
59. Martínez-Huitle C.A., Ferro S. // *Chem. Soc. Rev.* 2006. V. 35. P. 1324.
60. Mazille F., Schoettl T., Klammerth N. et al. // *Water Res.* 2010. V. 44. P. 3029.
61. Ahmed Y.A., Oekermann T., Lindner P. et al. // *Phys. Chem. Phys.* 2012. V. 14. P. 2774.
62. Egerton T.A., Purnama H., Purwajanti S. et al. // *J. Adv. Oxid. Technol.* 2006. V. 9. P. 79.
63. Nie X., Chen J., Li G. et al. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2013. V. 88. P. 1488.
64. Garcia-Segura S., Brillas E. // *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 2017. V. 31. P. 1.
65. Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. // *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 2000. V. 1. P. 1.
66. Burnside S.D., Shklover V., Barbe C. et al. // *Chem. Mater.* 1998. V. 10. P. 2419.
67. Gong J., Yang, C., Pu W. et al. // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 167. P. 190.
68. Pourmand M., Taghavinia N. // *Mater. Chem. Phys.* 2008. V. 107. P. 449.
69. Bessegato G.G., Guaraldo T.T., Zaroni M.V.B. Enhancement of photoelectrocatalysis efficiency by using nanostructure electrodes. Chapter 10. In *Modern Electrochemical Methods in Nano, Surface and Corrosion Science*; Aliokhazraei, M., Ed.; IntechOpen: London, UK, 2014; P. 271–319.
70. Longobucco G., Pasti L., Molinari A. et al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. V. 204. P. 273.
71. Zhu J., Li W., Li J. et al. // *Electrochimica Acta*. 2013. V. 112. P. 191.
72. Weng B., Wu J., Zhang N. et al. // *Langmuir*. 2014. V. 30. P. 5574.
73. Dong P., Yang B., Liu C. et al. // *RSC Advances*. 2017. V. 7. P. 947.
74. Peleyeju M.G., Arotiba O.A. // *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 2018. V. 4. P. 1389.

75. Zheng Q., Lee C. // *Electrochim. Acta*. 2014. V. 115. P. 140.
76. Nishimoto S., Mano T., Kameshima Y. et al. // *Chem. Phys. Lett.* 2010. V. 500. P. 86.
77. Senthil R.A., Osman S., Pan J. et al. // *Colloids and Surfaces*. 2019. V. A 567. P. 171.
78. Abe R., Takami H., Murakami N. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 7780.
79. Sharma S., Kumar A., Singh P. et al. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2020. V. 8. № 5. P. 104230.
80. Cheng Q., Benipal M.K., Liu Q. et al. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017. V. 9. P. 16138.
81. Shinde S.S., Shinde P.S., Bhosale C.H. et al. // *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 2011. V. 104. P. 425.
82. Sapkal R.T., Shinde S.S., Mahadik M.A. et al. // *J. Photochem. Photobiol. B*. 2012. V. 114. P. 102.
83. Nisedwana B., Sampath S., Mamba B.B. et al. // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2016. V. 27. P. 592.
84. Tian Y., Cheng L., Zhang J. // *J. Electrochemical Society*. 2018. V. 165. P. H284.
85. Pare B., Singh P., Jonnalgadda S.B. // *J. Chem. Sect A*, 2008. V. 47. № 6. P. 830.
86. Radhika S., Thomas J. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2017. V. 5. P. 4239.
87. Mishra M., Chun D.M. // *Appl. Catal. A Gen.* 2015. V. 498. P. 126.
88. Zhang M., Pu W., Pan S. // *J. Alloy. Compd.* 2015. V. 648. P. 719.
89. Mesa C.A., Kafizas A., Francas L. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 11537.
90. Iervolino G., Tantis I., Sygellou L. et al. // *Applied Surface Science*. 2017. V. 400. P. 176.
91. Peleyeju M.G., Arotiba O.A. // *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 2018. V. 4. P. 1389.
92. Toma F.M., Cooper J.K., Kunzelmann V. et al. // *Nat. Commun.* 2016. V. 7. P. 12012.
93. Wang K., He H., Li D. et al. // *J. Photochem. Photobiol. A* 2018. V. 367. P. 438.
94. Luo J.Y., Chen L.L., Liang X.H. et al. // *Electrochim. Acta* 2015. V. 186. P. 420.
95. He Q., Ni Y., Ye S. // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 27089.
96. Alfaiji B.Y., Tahir A.A., Wijayantha K.G.U. // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2019. V. 195. P. 134.
97. Gong J., Pu W., Yang C. et al. // *Chem. Eng. J.* 2012. V. 209. P. 94.
98. Kompio P.G.W.A., Brückner A., Hipler F. et al. // *J. Catal.* 2012. V. 286. P. 237.
99. Smith W., Zhao Y. // *Catal. Commun.* 2009. V. 10. P. 1117.
100. Lewera A., Timperman L., Roguska A. et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. P. 20153.
101. Lai C.W., Sreekantan S., San P. et al. // *Electrochim. Acta*. 2012. V. 77. P. 128.
102. Das C., Paramasivam I., Liu N. et al. // *Electrochim. Acta*. 2011. V. 56. P. 10557.
103. Gong J., Pu W., Yang C. et al. // *Catal. Commun.* 2013. V. 36. P. 89.
104. Ismail A.A., Abdelfattah I., Helal A. et al. // *J. Hazard. Mater.* 2016. V. 307. P. 43.
105. Ramos-Delgado N.A., Gracia-Pinilla M.A., Maya-Treviño L. // *J. Hazard. Mater.* 2013. V. 263. P. 36.
106. Martins A.S., Nuñez L., Lanza M.R.V. // *J. Electroanal. Chem.* 2017. V. 802. P. 33.
107. Selcuk H., Zaltner W., Sene J.J. et al. // *J. Appl. Electrochem.* 2004. V. 34. P. 653.
108. Wang C., Heller A., Gerischer H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 5230.
109. Yang W., Mädler L., Amal R. // *J. Catal.* 2007. V. 251. P. 271.
110. Lee J., Choi W. // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. P. 7399.
111. Gan W.Y., Friedmann D., Amal R. et al. // *Chem. Eng. J.* 2010. V. 158. № 3. P. 482.
112. Zhao H., Jiang D., Zhang S. et al. // *Anal. Chem.* 2004. V. 76. P. 155.
113. Li Y., Lu G., Li S. // *Appl. Catal. A*. 2001. V. 214. P. 179.
114. He C., Xiong Y., Chen J. et al. // *J. Photochem. Photobiol. A*. V. 157. P. 71.
115. Yu J., Dai G., Huang B. // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. P. 16394.
116. Wang P., Huang B., Qin X. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 7931.
117. Guo J., Ma B., Yin A. et al. // *J. Hazard. Mater.* 2012. V. 211–212. P. 77.
118. Liao W., Zhang Y., Zhang M. et al. // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 231. P. 455.
119. Liu I., Lawton L.A., Bahnemann D.W. et al. // *Chemosphere*. 2009. V. 76. P. 549.
120. Apeldoorn M.E., Egmond H.P., Speijers G.J.A. et al. // *Mol. Nutr. Food Res.* 2007. V. 51. P. 7.
121. Zanella R., Giorgio S., Henry C.R. et al. // *J. Phys. Chem. B*. 2002. V. 106. P. 7634.
122. Choi W., Termin A., Hoffmann M.R. // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. P. 13669.
123. Mohite V.S., Mahadik M.A., Kumbhar S.S. et al. // *J. Photochem. Photobiol. B*. 2015. V. 142. P. 204.
124. Linsebigler A., Lu G., Yates J.T. // *J. Chem. Rev.* 1995. V. 95. P. 735.
125. Anpo M., Takeuchi M. // *J. Catal.* 2003. V. 216. P. 505.
126. Diebold U. // *J. Surf. Sci. Rep.* 2003. V. 48. P. 53.
127. Arana J., Diaz O.G., Saracho M.M. et al. // *J. Appl. Catal. B*. 2001. V. 32. P. 49.
128. Choi W., Termin A., Hoffmann M.R. // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. P. 13669.
129. Wang J.W., Mao B.D., Gole J.L. et al. // *Nanoscale* 2010. V. 2. P. 2257.
130. In S., Orlov A., Berg R. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 13790.
131. Sakthivel S., Kisch H. // *J. Angew. Chem.* 2003. V. 42. P. 4908.
132. Valentin C.D., Pacchioni G., Selloni A. // *J. Chem. Mater.* 2005. V. 17. P. 6656.
133. Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T. et al. // *Science* 2001. V. 293. P. 269.
134. Zhang L.W., Fu H.B., Zhu Y.F. // *J. Adv. Funct. Mater.* 2008. V. 18. P. 2180.
135. Zhong J., Chen F., Zhang J.L. // *J. Phys. Chem. C*. 2010. V. 114. P. 933.

136. Zhao L., Chen X.F., Wang X.C. et al. // J. Adv. Mater. 2010. V. 22. P. 3317.
137. Lettmann C., Hildenbrand K., Kisch H. et al. // J. Appl. Catal. B. 2001. V. 32. P. 215.
138. Mitoraj D., Kisch H., Angew J. // Chem., Int. Ed. 2008. V. 47. P. 9975.
139. Dong F., Guo S., Wang H.Q. et al. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 13285.
140. Quarto F., Sunseri C., Piazza S. et al. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 2519.
141. Mu J., Chen B., Zhang M. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. P. 424.
142. Shchukin D., Poznyak S., Kulak A. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. 2004. V. 162. P. 423.
143. Poznyak S.K., Talapin D.V., Kulak A.I. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 4816.
144. González V.R., Rodríguez A.M., May M. et al. // J. Photochem. Photobiol., A. 2008. V. 193. P. 266.
145. Poznyak S.K., Talapin D.V., Anatoly I.K. // J. Thin Solid Films. 2002. V. 405. P. 35.
146. Reddy B.M., Chowdhury B., Smirniotis P.G. // J. Appl. Catal. 2001. V. 219. P. 53.
147. Yang X., Wang Y., Xu L. et al. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 11481.
148. Grinberg V.A., Emets V.V., Maiorova N.A. et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2019. V. 55. № 1. P. 48.
149. Grinberg V.A., Emets V.V., Mayorova N.A. et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2019. V. 55. № 4. P. 637.
150. Maslov D.A., Tsodikov M.V., Nikolaev S.A. et al. // Materials Chemistry and Physics. 2021. V. 259. P. 123936.
151. Grinberg V.A., Emets V.V., Mayorova N.A. et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. V. 54. № 1. P. 51.
152. Grinberg V.A., Emets V.V., Modestov A.D. et al. // Russian J. Electrochemistry. 2017. V. 53. № 2. P. 217.
153. Grinberg V.A., Emets V.V., Maslov D.A. et al. // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 16200.
154. Lin Y., Yuan G., Sheehan S. et al. // Energy Environ. Sci. 2011. V. 4. P. 4862.
155. Mesa C.A., Kafizas A., Franc L. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 11537.
156. Xie J., Yang P., Liang X. et al. // ACS Appl. Energy Mater. 2018. V. 1. № 6. P. 2769.
157. Souza F.L., Leite E.R. // Nanoenergy. Springer International Publishing AG. 2018, P. 141–160. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-62800-4\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-62800-4_4)
158. Iervolino G., Tantis I., Sygellou L. et al. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 400. P. 176.
159. Ketwong P., Takashima M., Nitta A. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2018. V. 6. P. 2048.
160. Dhanabal R., Chithambararaj A., Velmathi S. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2015. V. 3. P. 1872.
161. Wang Y., Cai L., Li Y. et al. // Physica E. 2010. V. 43. P. 503.
162. Alam U., Khan A., Bahnemann D. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2018. V. 6. P. 4885.
163. Kang M., Wang X., Zhang J. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2019. V. 7. P. 102809.
164. Chen H., Leng W., Xu Y. et al. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 9982.
165. Gui M.S., Zhang W.D., Chang Y.Q. et al. // Chem. Eng. J. 2012. V. 197. P. 283.
166. Zhang L.W., Wang Y.J., Cheng H.Y. et al. // Adv. Mater. 2009. V. 21. P. 1286.
167. Liu D., Tian R., Wang J. et al. // Chemosphere. 2017. V. 185. P. 574.
168. Liu D., Zhou J., Wang J. et al. // Chem. Eng. J. 2018. V. 344. P. 332.
169. Pelaez M., Nolan N.T., Pilla S.C. et al. // Appl. Catal. B. 2012. V. 125. P. 331.
170. Yu W., Liu X., Pan L. et al. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 319. P. 107.
171. Yu X., Zhang Y., Cheng X. // Electrochim. Acta. 2014. V. 137. P. 668.
172. Li J., Lu N., Quan X. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. P. 3804.
173. Qu J., Zhao X.U. // Environ. Sci. Technol. 2008. V. 42. P. 4934.
174. Sun H., Liu H., Ma J. et al. // J. Hazard. Mater. 2008. V. 156. P. 552.
175. Jagdale T.C., Takale S.P., Sonawane R.S. et al. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 14595.
176. Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T. et al. // Science. 2001. V. 293. P. 269.
177. Han L., Xin Y., Liu H., Ma X., Tanget G. // J. Hazard. Mater. 2010. V. 175. P. 524.
178. Zheng L., Teng F., Ye X., Zheng H., Fang X. // Adv. Energy Mater. 2019. 1902355 (2 of 32).
179. Khalid N.R., Majid A., Tahir M.B., Niaz N.A., Khalid S. // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 14552.
180. Nagaveni K., Hegde M.S., Ravishankar N., Subbanna G.N., Madras G. // Langmuir. 2004. V. 20. P. 2900.
181. Khan S.U.M., Al-shahry M., Ingler W.B., Jr. // Science. 2002. V. 297. P. 2243.
182. Chen L.C., Ho Y.C., Guo W.S., Huang C.M., Pan T.C. // Electrochim. Acta. 2009. V. 54. P. 3884.
183. Ameen S., Akhtar M.S., Kim Y.S., Yang O.B. // J. Phys. Chem. 2010. V. 114. P. 4760.
184. Cui W., He J., Wang H., Hu J., Liu L., Liang Y. // Appl. Catal. 2018. V. B 232. P. 232.
185. Li X., Teng W., Zhao Q., Wang L. // J. Nanopart. Res. 2011. V. 13. P. 6813.
186. Yang K., Pu W., Tan Y., Zhang M., Yang C. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2014. V. 27. P. 777.
187. Zhang H., Zong R., Zhao J., Zhu Y. // Environ. Sci. Technol. 2008. V. 42. P. 3803.
188. Zhang Y., Geißen S., Gal C. // Chemosphere. 2008. V. 73 (8). P. 1151.
189. Yang S., Liu Y., Sun C. // Appl. Catal. 2006 V. A 301. P. 284.
190. Damin A., Llabrés i Xamena F.X., Lamberti C. et al. // J. Phys. Chem. 2004. V. B 108. P. 1328.
191. Zhang Z., Yuan Y., Shi G., Fang Y., Liang L. // Environ. Sci. Technol. 2007. V. 41. P. 6259.
192. Mor G.K., Varghese O.K., Paulose M. // Adv. Func. Mater. 2005. V. 15. P. 1291.

193. *Zhu Y., Li H., Koltypin Y., Hacoheh Y.R.* // Chem. Commun. 2001. V. 24. P. 2616.
194. *Nie X., Chen J., Li G., Shi H., Zhao H.* // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2013. V. 88 (8). P. 1488.
195. *Lopez-Penalver J.J., Gómez-Pacheco C.V.* // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2010. V. 85. P. 1325.
196. *Zhang Q., Zhu J., Wang Y., Feng J. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 308. P. 161.
197. *Liao W., Yang J., Zhou H. et al.* // Electrochim. Acta. 2014. V. 136. P. 310.
198. *Xing M., Zhang J., Chen F., Tian B.* // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 4947.
199. *Wang G., Wang H., Ling Y. et al.* // Nano Lett. 2011. V. 11. P. 3026.
200. *Li X.Z., Li F.B., Fan C.M., Sun Y.P.* // Water Res. 2002. V. 36. P. 2215.
201. *Xin Y., Gao M., Wang Y., Ma D.* // Chem. Eng. J. 2014. V. 242. P. 162.
202. *Vione D., Maurino V., Minero C., Calza P.* // Environment. Sci. Technol. 2005 V. 39. P. 5066.
203. *Lu N., Chen S., Wang H. et al.* // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. P. 2852.
204. *Valnice M., Zaroni B., Sene J.J., Anderson M.A.* // J. Photochem. Photobiol. Chem. 2003. V. A 157. P. 55.
205. *Hunge Y.M., Mohite V.S., Kumbhar S.S. et al.* // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2015. V. 26. P. 8404.
206. *Neelavannan M.G., Revathi M., Basha C.A.* // J. Hazard. Mater. 2007. V. 149. P. 371.
207. *Ding Y., Yang C., Zhu L., Zhang J.* // J. Hazard. Mater. 2010. V. 175. P. 96.
208. *Wang N., Li X., Wang Y., Quan X., Chen G.* // Chem. Eng. J. 2009. V. 146. P. 30.
209. *Bessegato G.G., Guaraldo T.T., Ferreira de Brito J. et al.* // Electrocatalysis. 2015. V. 6. P. 415.
210. *Sires I., Brillas E., Otura M.A. et al.* // Environ. Sci. Pollut. Res. 2014 V. 21. P. 8336.
211. *Liu S., Zhao X., Zeng H., Wang Y. et al.* // Chem. Eng. J. 2017. V. 320. P. 168.
212. *Batista L.M.B., Santos A.J., Silva D.R. et al.* // Sci. Total Environ. 2017. V. 596–597. P. 79.
213. *Santos E.V., Sáez C., Cañizares P. et al.* // Chem. Eng. J. 2017. V. 318. P. 2.
214. *Santos. E.V., Sa'ez C., Cañizares P. et al.* // Chem. Eng. J. 2017. V. 310. P. 581.
215. *Araújo D.M., Cotillas S., Sáez C. et al.* // J. Electroanal. Chem. 2015. V. 757. P. 144.
216. *Khatae A.R., Mirzajani O.* // Desalination. 2010. V. 251. P. 64.
217. *Peter L.M., Vanmaekelbergh D.* // Advances in Electrochemical Science and Engineering, ed. Alkire R.C. and Kolb D.M., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany. 1999. P. 77.
218. *Peter L.M.* // Chem. Rev. 1990. V. 90 (5). P. 753.
219. *Ponomarev E.A., Peter L.M.* // J. Electroanal. Chem. 1995. V. 397 (1–2). P. 45.
220. *Barsoukov E.* // ed., Impedance spectroscopy: Theory, experiment, and applications. Wiley-Interscience. Hoboken NJ. 2005.
221. *Schefold J.* // J. Electroanal. Chem. 1992. V. 341 (1–2). P. 111.
222. *Klotz D., Ellis D.S., Dotan H., Rothschild A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. P. 23438.
223. *Yalavarthi R., Naldoni A., Kment S. et al.* // Catalysts. 2019. V. 9. P. 204.
224. *Thorne J.E., Jang J., Liu E., Wang D.* // Chem. Sci. 2016. V. 7. P. 3347.