



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
«Дальневосточный федеральный университет»  
(ДФУ)

ШКОЛА ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

«СОГЛАСОВАНО»  
Руководитель ОП

  
С.Г. Красицкая  
« 18 » сентября 2018 г.

«УТВЕРЖДАЮ»  
Врио заведующего кафедрой физической и  
аналитической химии

  
Л.И. Соколова  
« 11 » сентября 2018 г.

**РАБОЧАЯ ПРОГРАММА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ**

Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды

Направление подготовки 04.04.01 Химия

Форма подготовки очная

Магистерская программа «Фундаментальные химические исследования веществ и процессов»

курс 1 семестр 2  
лекции 4 час.  
практические занятия    час.  
лабораторные работы 32 час.  
в том числе с использованием МАО лек. 4 /пр.    /лаб.    час.  
в том числе в электронной форме лек.    /пр.    /лаб.    час.  
всего часов аудиторной нагрузки 36 час.  
в том числе с использованием МАО 4 час.  
в том числе в электронной форме    час.  
самостоятельная работа 180 час.  
в том числе на подготовку к экзамену 36 час.  
курсовая работа / курсовой проект    семестр  
зачет    семестр  
экзамен 2 семестр

Рабочая программа составлена в соответствии с требованиями образовательного стандарта, самостоятельно устанавливаемого ДВФУ, утвержденного приказом ректора ДВФУ № 12-13-592 от 04.04.2016.

Рабочая программа обсуждена на заседании кафедры физической и аналитической химии протокол № 17 от «20 июня» 2018 г.

Врио заведующего кафедрой физической и аналитической химии к.х.н, профессор Соколова Л.И.

Составитель: д.х.н., доцент Васильева М.С.

**Оборотная сторона титульного листа РПУД**

**I. Рабочая программа пересмотрена на заседании кафедры:**

Протокол от «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г. № \_\_\_\_\_

Заведующий кафедрой \_\_\_\_\_  
(подпись) (И.О. Фамилия)

**II. Рабочая программа пересмотрена на заседании кафедры:**

Протокол от «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г. № \_\_\_\_\_

Заведующий кафедрой \_\_\_\_\_  
(подпись) (И.О. Фамилия)

## **ABSTRACT**

**Master's degree in** training direction 04.04.01 Chemistry

**Master's Program** *“The fundamental chemical research materials and processes”*

**Course title:** Heterogeneous photocatalysis in water treatment processes

**Variable part of Block, 6 credits**

**Instructor:** Vasilyeva Marina

At the beginning of the course a student should be able to:

- the ability to use the basics of philosophical knowledge for the ability to communicate in oral and written forms in Russian and foreign languages to solve interpersonal and intercultural interactions;

- the ability to self-organization and self-education;

- the ability to perform standard operations on the proposed methods;

- Possession of a system of fundamental chemical concepts;

- the ability to receive and process the results of scientific experiments using modern computer technologies;

- Possession of skills in presenting the results obtained in the form of brief reports and presentations;

- the ability to use the acquired knowledge of the theoretical foundations of the fundamental sections of chemistry in solving professional problems;

- the ability to use the basic laws of natural science disciplines in professional activities;

- the ability to solve standard tasks of professional activity using modern information and communication technologies, taking into account the basic information security requirements;

- the ability to search and initial processing of scientific and scientific and technical information.

**Learning outcomes:**

**GPC-1.** *the ability to use and develop the theoretical foundations of traditional and new sections of chemistry in solving professional problems;*

**GPC-3.** *ability to implement safety standards in laboratory and technological conditions;*

**SPC-1.** *ability to conduct scientific research on the formulated topics, independently draw up a research plan and obtain new scientific and applied results;*

**SPC-2.** *theory and practical skills in the chosen field of chemistry.*

**Course description:** The discipline “Heterogeneous photocatalysis in water treatment processes” is aimed at forming a systematic presentation of heterogeneous photocatalysis in students, including the principle of semiconductor photocatalysts, methods and applications, both in purification methods and in new approaches to the synthesis of useful products. The content of the discipline also covers the synthesis of film semiconductor catalysts and methods for their study.

**Main course literature:**

1. Технология очистки сточных вод [Электронный ресурс] : учебное пособие / А.Б. Ярошевский [и др.]. — Электрон. текстовые данные. — Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2016. — 84 с. — 978-5-7882-1892-2. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/63500.html>
2. Алтунина, Л. К. Каталитические, сорбционные, микробиологические и интегрированные методы для защиты и ремедиации окружающей среды: Монография / Л.К. Алтунина, О. Таран, В.Н. Пармон; Под ред. Таран О. - Новосибир.: СО РАН, 2013. - 298 С. ISBN 978-5-7692-1311-3 - Режим доступа: <http://znanium.com/catalog/product/925167>
3. Ультрафиолетовые технологии в современном мире / В. Л. Баранов, А. И. Васильев, Л. М. Василяк и др. ; под ред. Ф. В. Кармазинова, С. В. Костюченко, Н. Н. Кудрявцева и др. Долгопрудный : интеллект, 2012 - 391 с. - Режим доступа: <http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:779671&theme=fefu>

**Form of final knowledge control:** *exam.*

## **Аннотация к рабочей программе дисциплины «Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды»**

Дисциплина «Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды» разработана для студентов направления 04.04.01 - Химия, магистерская программа «Фундаментальные химические исследования веществ и процессов». При разработке рабочей программы учебной дисциплины использован Образовательный стандарт ВО ДВФУ направлению подготовки 04.04.01 – Химия, утвержденный приказом ректора ДВФУ от 04.04.2016 № 12-13-592. и учебный план по данной образовательной программе.

Дисциплина «Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды» относится к вариативной части учебного плана, разделу «дисциплины по выбору»: Б1.В.ДВ.01.04. Общая трудоемкость освоения дисциплины составляет 6 ЗЕТ, 216 час. Учебным планом предусмотрены лекционные занятия (4 час), лабораторные работы (32 час), самостоятельная работа студента (180 час), из которых 36 часов отводится на подготовку к экзамену. Реализуется дисциплина во 2 семестре. Форма промежуточной аттестации: экзамен (2 семестр).

Дисциплина логически и содержательно связана с курсами «Физическая химия», «Неорганическая химия», «Химическая технология» и другими химическими дисциплинами.

Дисциплина «Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды» направлена на формирование систематизированного представления у учащихся представлений о гетерогенном фотокатализе, включая принцип действия полупроводниковых фотокатализаторов, методы и области применения, как в методах очистки, так и в новых подходах синтеза полезных продуктов. Содержание дисциплины охватывает также вопросы синтеза пленочных полупроводниковых катализаторов и методы их исследования.

**Цель** – приобретение знаний о принципах фотокаталитического действия полупроводников, методах синтеза и исследования пленочных гетерогенных фотокатализаторов.

**Задачи:**

- обучить учащихся магистратуры теоретическим основам фотокатализа;
- сформировать понимание сущности фотокаталитического действия в процессах обработки воды;
- дать представление о способах синтеза пленочных гетерогенных фотокатализаторах.

Для успешного изучения дисциплины «Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды» у обучающихся должны быть сформированы следующие предварительные компетенции:

- способность к самоорганизации и самообразованию;
- способность выполнять стандартные операции по предлагаемым методикам;
- владение системой фундаментальных химических понятий;
- способность получать и обрабатывать результаты научных экспериментов с помощью современных компьютерных технологий;
- способность использовать полученные знания теоретических основ фундаментальных разделов химии при решении профессиональных задач;
- способность использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности;
- способность решать стандартные задачи профессиональной деятельности с использованием современных информационно-коммуникационных технологий с учетом основных требований информационной безопасности;
- способность к поиску и первичной обработке научной и научно-технической информации.

В результате изучения данной дисциплины у обучающихся формируются следующие общекультурные/ общепрофессиональные/ профессиональные компетенции (элементы компетенций).

Код и формулировка	Этапы формирования компетенции
--------------------	--------------------------------

<b>компетенции</b>		
<b>ОПК-1</b> - способность использовать и развивать теоретические основы традиционных и новых разделов химии при решении профессиональных задач	Знает	- зонную теорию полупроводников; - основные понятия фотокатализа; - закономерности и особенности протекания фотокаталитических процессов на полупроводниках
	Умеет	выполнять кинетические расчеты для фотокаталитических процессов и использовать приобретенные знания при решении профессиональных задач
	Владеет	- навыками выбора методов изучения фотокаталитической активности полупроводниковых материалов; -авыками получения наиболее полную информацию об изучаемых системах, материалах; Навыками применения теоретических представлений при обсуждении результатов фотокаталитических исследований и использования их для решения фундаментальных и прикладных задач
<b>ОПК 3</b> - способностью реализовать нормы техники безопасности в лабораторных и технологических условиях	Знает	- современное оборудование и приборы, необходимые для выполнения исследовательских работ; - нормы техники безопасности в лабораторных и технологических условиях.
	Умеет	- пользоваться современным оборудованием и приборами при проведении исследовательских работ согласно нормам техники безопасности.
	Владеет	- технологией использования современного оборудования при проведении исследовательских работ согласно нормам техники безопасности.
<b>ПК-1</b> – способность проводить научные исследования по сформулированной тематике, самостоятельно составлять план исследования и получать новые научные и прикладные результаты	Знает	- теоретические и экспериментальные основы фотокаталитических процессов; современные методы исследования фотокаталитических процессов; методы математической обработки результатов эксперимента.
	Умеет	- применять знания о фотокатализе при проведении научных исследований; - определять состав, структуру и свойства фотокаталитически активных систем; - разрабатывать планы и программы проведения научных исследований.
	Владеет	навыками самостоятельного проведения теоретических и экспериментальных исследований с использованием современных компьютерных технологий; навыками обработки экспериментальных данных с помощью специальных компьютерных программ. - навыками организации проведения экспериментов, обработки данных и анализа их результатов.



<b>ПК 2</b> - владением теорией и навыками практической работы в избранной области химии	Знает	знает теоретические основы выбора и исследования фотокатализаторов в процессах обработки воды
	Умеет	может самостоятельно выбрать из имеющихся ресурсов методики, реактивы и лабораторное оборудование для проведения предварительной подготовки и очистки синтетических и/или природных веществ
	Владеет	навыками синтеза и исследования пленочных полупроводниковых фотокатализаторов

Для формирования вышеуказанных компетенций в рамках дисциплины «Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды» применяются следующие методы активного/ интерактивного обучения: лекция-беседа, проблемная лекция.

## **I. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ КУРСА**

### **Тема 1. Фотокатализ и его применение в процессах обработки воды (2 час).**

#### **МАО - лекция – беседа (2 часа)**

Определение передовых окислительных процессов (advanced oxidation processes, AOPs). Понятие о фотокатализе. Механизм фотокаталитического действия диоксида титана. Особенности фотокаталитических процессов в жидкой фазе. Типы процессов: фотокаталитическое разложение воды, фотокаталитическая деградация органических веществ. Фотокаталитическое разложение воды для выделения водорода и получения электрического тока. Фотокатализаторы разложения воды, особенности синтеза фотокатализаторов, чувствительных к излучению видимого диапазона.

### **Тема 2 Способы синтеза и исследования гетерогенных пленочных фотокатализаторов (2 час). МАО – проблемная лекция (2 час)**

Методы синтеза пленочных фотокатализаторов (анодное окисление, плазменно-электролитическое окисление, электронно-лучевое испарение и т.д.). Способы исследования фотокаталитической активности синтезированных гетероструктур в процессах обработки воды в условиях УФ и видимого света.

## **II. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ ПРАКТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ КУРСА**

### **Лабораторные работы (32 час.)**

**Лабораторная работа №1.** Плазменно-электролитический синтез пленочных полупроводниковых фотокатализаторов (4 час.)

**Лабораторная работа № 2.** Химический синтез дисперсных частиц CdS (4 час.)

**Лабораторная работа № 3.** Исследование фотокаталитической активности покрытий в реакции деградации фенола (4 час.)

**Лабораторная работа № 4.** Исследование фотокаталитической активности дисперсных частиц CdS в реакции деградации фенола (4 час.)

**Лабораторная работа № 5.** Определение фотоактивности оксидных покрытий на титане в реакции деградации красителей (4 час.).

**Лабораторная работа № 6.** Определение фотоактивности дисперсных частиц CdS в реакции деградации красителей (4 час.).

**Лабораторная работа №7.** Исследование кинетики разложения красителей в условиях УФ облучения на различных пленочных фотокатализаторах (4 час.).

**Лабораторная работа №8.** Исследование пленочных фотокатализаторах в Фентон-подобных реакциях (4 час)

## **III. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ОБУЧАЮЩИХСЯ**

Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы обучающихся по дисциплине «Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды» представлено в Приложении 1 и включает в себя:

план-график выполнения самостоятельной работы по дисциплине, в том числе примерные нормы времени на выполнение по каждому заданию;

характеристика заданий для самостоятельной работы обучающихся и методические рекомендации по их выполнению;

требования к представлению и оформлению результатов самостоятельной работы;

критерии оценки выполнения самостоятельной работы.

#### IV. КОНТРОЛЬ ДОСТИЖЕНИЯ ЦЕЛЕЙ КУРСА

№ п/п	Контролируемые разделы дисциплины	Коды и этапы формирования компетенций		Оценочные средства	
				текущий контроль	промежуточная аттестация
1	Тема 1. Фотокатализ и его применение в процессах обработки воды	ОПК-1	<b>Знает:</b>	Собеседование (УО-1)	Экзаменационные вопросы № 1-16, 36-39 (УО-1)
			<b>Умеет:</b>	Собеседование (УО-1)	Экзаменационные вопросы № 1-16, 36-39 (УО-1)
			<b>Владеет:</b>	Собеседование (УО-1)	Экзаменационные вопросы № 1-16, 36-39 (УО-1)
2	Тема 2. Способы синтеза и исследования гетерогенных пленочных фотокатализаторов	ОПК-3	<b>Знает:</b>	Собеседование (УО-1)	Экзаменационные вопросы № 17-35 (УО-1)
			<b>Умеет:</b>	Отчеты по лабораторным работам № 1-8 (ПР-9)	Экзаменационные вопросы № 17-35 (УО-1)
			<b>Владеет:</b>	Отчеты по лабораторным работам № 1-8 (ПР-9)	Экзаменационные вопросы № 17-35 (УО-1)
		ПК-1	<b>Знает:</b>	Собеседование (УО-1)	Экзаменационные вопросы № 17-35 (УО-1)
			<b>Умеет:</b>	Отчеты по лабораторным работам № 1-8 (ПР-9)	Экзаменационные вопросы № 17-35 (УО-1)
			<b>Владеет:</b>	Отчеты по лабораторным работам № 1-8 (ПР-9)	Экзаменационные вопросы № 17-35 (УО-1)
			<b>Знает:</b>	Отчеты по	Экзаменацион

				лабораторным работам № 1-8 (ПР-9)	ные вопросы № 17-35 (УО-1)
			<b>Умеет:</b>	Отчеты по лабораторным работам № 1-8 (ПР-9)	Экзаменационные вопросы № 17-35 (УО-1)
			<b>Владеет:</b>	Отчеты по лабораторным работам № 1-8 (ПР-9) (ПР-9, 12)	Экзаменационные вопросы № 17-35 (УО-1)

Типовые методические материалы, определяющие процедуры оценивания знаний, умений и навыков и (или) опыта деятельности, а также критерии и показатели, необходимые для оценки знаний, умений, навыков и характеризующие этапы формирования компетенций в процессе освоения образовательной программы, представлены в Приложении 2.

## **V. СПИСОК УЧЕБНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ**

### **Основная литература**

1. Технология очистки сточных вод [Электронный ресурс] : учебное пособие / А.Б. Ярошевский [и др.]. — Электрон. текстовые данные. — Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2016. — 84 с. — 978-5-7882-1892-2. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/63500.html>
2. Алтунина, Л. К. Каталитические, сорбционные, микробиологические и интегрированные методы для защиты и ремедиации окружающей среды: Монография / Л.К. Алтунина, О. Таран, В.Н. Пармон; Под ред. Таран О. - Новосиб.:СО РАН, 2013. - 298 С. ISBN 978-5-7692-1311-3 - Режим доступа: <http://znanium.com/catalog/product/925167>
3. Ультрафиолетовые технологии в современном мире / В. Л. Баранов, А. И. Васильев, Л. М. Василяк и др. ; под ред. Ф. В. Кармазинова, С. В. Костюченко, Н. Н. Кудрявцева и др. Долгопрудный : интеллект, 2012 - 391 с. - Режим доступа: <http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:779671&theme=fefu>

### **Дополнительная литература**

1. Панченков, Г. М. Химическая кинетика и катализ : учебное пособие для вузов / Г. М. Панченков, В. П. Лебедев. – М.: Химия, 1974. – 592 с.  
[http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:58437&theme=FEFU \](http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:58437&theme=FEFU)
2. Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды / Н.М. Соболева, А.А. Носонович, В.В. Гончарук // Химия и технология воды. — 2007. — Т. 29, № 2. — С. 125-159
3. Родионов, И. А. Термодинамические основы гетерогенного фотокатализа: учеб. пособие / И. А. Родионов.– СПб. : Любавич, 2017. – 120 с.
4. Кофман, В. Я. Новые окислительные технологии очистки воды и сточных вод (Часть 1) (Обзор зарубежных изданий) // Водоснабжение и санитарная техника. 2013. № 10. С. 68-78.
5. Получение оксидных покрытий на титане плазменно-электролитическим окислением и исследование их фотокаталитических свойств : учебно-методич. пособие / М.С. Васильева, В.С. Руднев, Н.Б. Кондриков ; Дальневосточный федеральный университет. – Владивосток : Дальневост. федерал. ун-т, 2016. –30 с.

#### **Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет»**

1. База данных о веществах и их свойствах: <http://www.chemspider.com/>
2. База данных о веществах и их свойствах: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

## **VI. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОСВОЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ**

Материалы учебно-методического комплекса охватывают все этапы подготовки по дисциплине «Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды». Они позволяют магистранту сосредоточить свое внимание на наиболее важных ее проблемах.

Тематический план данной дисциплины построен таким образом, чтобы, сочетая возможности различных форм и методов обучения, достичь оптимального результата в усвоении учебного материала.

Основными видами занятий с магистрантами предусмотрены лекции и лабораторные работы. В лекциях предполагается дать магистрантам определенную систему знаний по изучаемой дисциплине, обозначить узловые ее проблемы, связав их с содержанием профессиональной подготовки обучаемых. Практические занятия имеют своей целью закрепить и углубить полученные на лекции знания посредством активного участия каждого магистранта в обсуждении вынесенных на рассмотрение вопросов. Для этого необходимо к каждому занятию изучать рекомендованную литературу и нормативно-правовые акты, а также самому вести поиск новейших источников, отражающих современный уровень разработки той или иной проблемы.

Существенную роль в освоении учебного материала призвана сыграть самостоятельная работа магистрантов, четкие представления о которой получены обучаемыми в процессе выполнения бакалаврской программы.

В рамках данной дисциплины предусмотрено 180 часов самостоятельной работы, которая необходима при проработке материала лекции; подготовке к лабораторным работам, экзамену.

В самостоятельную работу по дисциплине «Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды» включены следующие виды деятельности:

- изучение литературных источников;
- ознакомление с целями и с порядком выполнения лабораторных работ;
- выполнение индивидуальных заданий, направленных на развитие у студентов самостоятельности и инициативы.
- - подготовка к промежуточному и итоговому контролю.

Студенту следует тщательно планировать и организовывать время, необходимое для изучения дисциплины. Недопустимо откладывать ознакомление с теоретической частью, подготовку отчетов к лабораторным работам и выполнение домашних заданий, поскольку это неминуемо приведет к

снижению качества освоения материала, оформления отчетов и домашних заданий. Все виды работ по дисциплине рекомендуется выполнять по календарному плану, приведенному в приложении 1.

### **Рекомендации по работе с литературой**

Следует отметить, что представленный в учебно-методическом комплексе список литературных источников не является исчерпывающим, а предлагается как определенный ориентир при изучении указанных в планах практических занятий проблем. В связи с этим, каждый магистрант должен уметь вести поиск имеющейся в библиотечных фондах научной информации, следить за новыми публикациями и самостоятельно определяться относительно их теоретической и практической значимости.

На этой основе рекомендуется вырабатывать собственные критерии сравнительной оценки имеющихся источников и основания осознанного предпочтения одних публикаций перед другими.

### **Рекомендации по подготовке к экзамену**

Подготовка к экзамену должна начинаться с внимательного ознакомления с перечнем вопросов, вынесенных кафедрой на итоговую форму контроля по данной учебной дисциплине. Затем, следует подобрать необходимую литературу, где содержатся ответы на подлежащие проработке вопросы и еще раз изучить соответствующие ее темы и разделы. Правильное распределение времени на подготовку к зачету, планомерность проработки учебного материала – залог успешной сдачи предстоящего испытания.

## **VII. МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ**

Для осуществления образовательного процесса по дисциплине «Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды» на лекциях используется мультимедийное оборудование: ноутбук, проектор, экран.

Лабораторный практикум по данной дисциплине проводится в химической лаборатории.

- 1) Тиристорный агрегат ТЕР4–63/460Р–2–2–УХЛ4 с однополярной формой тока (L770);
- 2) Спектрофотометр «UV-mini 1240» (Shimadzu, Япония);
- 3) УФ лампа (SB-100P) (Чехия);
- 4) Спектрофотометр (ЮНИКО-1200/1201) (США);
- 5) Вытяжной шкаф
- 6) Титановые пластины
- 7) Набор лабораторной посуды.
- 8) Необходимые реактивы.





МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
**«Дальневосточный федеральный университет»**  
(ДВФУ)

---

**ШКОЛА ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК**

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ  
РАБОТЫ ОБУЧАЮЩИХСЯ**  
**по дисциплине «Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды»**  
**Направление подготовки 04.04.01 Химия**  
магистерская программа «Фундаментальные химические исследования веществ  
и процессов»  
**Форма подготовки очная**

**Владивосток**  
**2018**

### План-график выполнения самостоятельной работы по дисциплине

<b>№ п/п</b>	<b>Дата/сроки выполнения</b>	<b>Вид самостоятельной работы</b>	<b>Примерные нормы времени на выполнение</b>	<b>Форма контроля</b>
1	1-2 недели	Работа с литературой, подготовка к выполнению лабораторной работы № 1	18	Отчет по лабораторной работе (ПР-9)
2	3-4 недели	Работа с литературой, подготовка к выполнению лабораторной работы № 2	18	Отчет по лабораторной работе (ПР-9)
3	5-6 недели	Работа с литературой, подготовка к выполнению лабораторной работы № 3	18	Отчет по лабораторной работе (ПР-9)
4	7-8 недели	Работа с литературой, подготовка к выполнению лабораторной работы № 4	18	Отчет по лабораторной работе (ПР-9)
5	9-10 недели	Работа с литературой, подготовка к выполнению лабораторной работы № 5	18	Отчет по лабораторной работе (ПР-9)
6	11-12 недели	Работа с литературой, подготовка к выполнению лабораторной работы № 6	18	Отчет по лабораторной работе (ПР-9)
7	13-14 недели	Работа с литературой, подготовка к выполнению лабораторной работы № 7	18	Отчет по лабораторной работе (ПР-9)
8	15-16 недели	Работа с литературой, подготовка к выполнению лабораторной работы № 8	18	Отчет по лабораторной работе (ПР-9)
9	17-18 недели	Подготовка к экзамену	36	Экзамен

## **Требования к представлению и оформлению результатов самостоятельной работы**

Самостоятельная работа включает в себя повторение теоретического и практического материала дисциплины, заслушиваемого и конспектируемого в ходе аудиторных занятий; изучение основной и дополнительной литературы, указанной в рабочей учебной программе дисциплины, самоконтроль ответов на основные проблемные вопросы по темам занятий; самостоятельный разбор заданий и задач, решаемых на практических занятиях; самостоятельный повтор действий, осуществляемых в ходе выполнения лабораторных работ, в том числе при работе со специальным программным обеспечением.

Результаты самостоятельной работы представляются и оформляются в виде ответов на основные положения теоретического и практического материала дисциплины по темам; письменного разбора процесса решения практических заданий и задач; собственных действий, осуществляемых в ходе выполнения лабораторных работ.

### **Критерии оценки выполнения самостоятельной работы**

Критерии оценки выполнения самостоятельной работы – правильность ответов на вопросы по темам теоретической части дисциплины, верность получаемых ответов в ходе решения практических заданий и задач, достижение правильного результата при осуществлении собственных действий по лабораторным работам.



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
«Дальневосточный федеральный университет»  
(ДФУ)

---

**ШКОЛА ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК**

**ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ**

**по дисциплине «Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды»**  
**Направление подготовки 04.04.01 Химия**  
магистерская программа «Фундаментальные химические исследования веществ  
и процессов»  
**Форма подготовки очная**

**Владивосток**  
**2018**

**Паспорт**  
**Фонда оценочных средств**  
**по дисциплине «Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды»**

<b>Код и формулировка компетенции</b>	<b>Этапы формирования компетенции</b>	
<b>ОПК-1</b> - способность использовать и развивать теоретические основы традиционных и новых разделов химии при решении профессиональных задач	Знает	- зонную теорию полупроводников; - основные понятия фотокатализа; - закономерности и особенности протекания фотокаталитических процессов на полупроводниках
	Умеет	выполнять кинетические расчеты для фотокаталитических процессов и использовать приобретенные знания при решении профессиональных задач
	Владеет	- навыками выбора методов изучения фотокаталитической активности полупроводниковых материалов; -навыками получения наиболее полную информацию об изучаемых системах, материалах; Навыками применения теоретических представлений при обсуждении результатов фотокаталитических исследований и использования их для решения фундаментальных и прикладных задач
<b>ОПК 3</b> - способностью реализовать нормы техники безопасности в лабораторных и технологических условиях	Знает	- современное оборудование и приборы, необходимые для выполнения исследовательских работ; - нормы техники безопасности в лабораторных и технологических условиях; . современные методы очистки сточных вод от органических соединений с использованием технологии гетерогенного фотокатализа
	Умеет	- пользоваться современным оборудованием и приборами при проведении исследовательских работ согласно нормам техники безопасности.
	Владеет	- технологией использования современного оборудования при проведении исследовательских работ согласно нормам техники безопасности.
<b>ПК-1</b> – способность проводить научные исследования по сформулированной тематике, самостоятельно составлять план исследования и получать новые научные и прикладные	Знает	- теоретические и экспериментальные основы фотокаталитических процессов; современные методы исследования фотокаталитических процессов; методы математической обработки результатов эксперимента.
	Умеет	- применять знания о фотокатализе при проведении научных исследований; - определять состав, структуру и свойства фотокаталитически активных систем;

результаты		- разрабатывать планы и программы проведения научных исследований.
	Владеет	навыками самостоятельного проведения теоретических и экспериментальных исследований в области гетерогенного фотокатализа
<b>ПК 2</b> - владением теорией и навыками практической работы в избранной области химии	Знает	знает теоретические основы выбора и исследования фотокатализаторов в процессах обработки воды
	Умеет	может самостоятельно выбрать из имеющихся ресурсов методики, реактивы и лабораторное оборудование для проведения предварительной подготовки и очистки синтетических и/или природных веществ
	Владеет	навыками синтеза и исследования пленочных полупроводниковых фотокатализаторов

## II. Шкала оценивания уровня сформированности компетенций по дисциплине «Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды»

Код и формулировка компетенции	Этапы формирования компетенции		критерии	показатели
ОПК-1 - способность использовать и развивать теоретические основы традиционных и новых разделов химии при решении профессиональных задач	знает (пороговый уровень)	- зонную теорию полупроводников; - основные понятия фотокатализа; - закономерности и особенности протекания фотокаталитических процессов на полупроводниках	Сформированность знаний о научных основах гетерогенного фотокатализа.	Способность сформулировать основные положения зонной теории полупроводников; основные понятия фотокатализа; закономерности и особенности протекания фотокаталитических процессов на полупроводниках.
	умеет (продвинутый)	выполнять кинетические расчеты для фотокаталитических процессов и использовать приобретенные знания при решении профессиональных задач	Сформированность умения выполнять кинетические расчеты для фотокаталитических процессов и использовать приобретенные знания при решении профессиональных задач	Способность выполнять кинетические расчеты для фотокаталитических процессов и использовать приобретенные знания при решении профессиональных задач

			ых задач	
	владеет (высокий)	- навыками выбора методов изучения фотокаталитической активности полупроводниковых материалов; -навыками получения наиболее полную информацию об изучаемых системах, материалах; Навыками применения теоретических представлений при обсуждении результатов фотокаталитических исследований и использования их для решения фундаментальных и прикладных задач	Сформированность навыков выбора методов изучения фотокаталитической активности полупроводниковых материалов и обсуждения полученных результатов	Владеет навыками выбора методов изучения фотокаталитической активности полупроводниковых материалов; навыками получения наиболее полную информацию об изучаемых системах, материалах; навыками применения теоретических представлений при обсуждении результатов фотокаталитических исследований и использования их для решения фундаментальных и прикладных задач
<b>ОПК 3 -</b> способностью реализовать нормы техники безопасности в лабораторных и технологических условиях	знает (пороговый уровень)	- современное оборудование и приборы, необходимые для выполнения исследовательских работ; - нормы техники безопасности в	Знание норм техники безопасности в лабораторных и технологических условиях при синтезе и исследования фотокатализаторов	Способность сформулировать принципы безопасного функционирования современного оборудования и приборов, необходимых для выполнения исследовательских работ в области фотокатализа; - нормы техники безопасности в

		<p>лабораторных и технологических условиях при синтезе и исследования фотокатализаторов;</p> <p>. современные методы очистки сточных вод от органических соединений с использованием технологии гетерогенного фотокатализа</p>		<p>лабораторных и технологических условиях при синтезе и исследования фотокатализаторов;</p> <p>. современные методы очистки сточных вод от органических соединений с использованием технологии гетерогенного фотокатализа</p>
	умеет (продвинутый)	- пользоваться современным оборудованием и приборами при проведении исследовательских работ согласно нормам техники безопасности.	Сформированность умения пользоваться современным оборудованием и приборами при проведении исследовательских работ согласно нормам техники безопасности.	Способность пользоваться современным оборудованием и приборами при проведении исследовательских работ согласно нормам техники безопасности.
	владеет (высокий)	- технологией использования современного оборудования при проведении исследовательских работ согласно нормам техники безопасности.	Сформированность навыков использования современного оборудования при проведении исследовательских работ согласно нормам техники безопасности.	Владеет навыками использования современного оборудования при проведении исследовательских работ согласно нормам техники безопасности.
ПК-1 Способность проводить научные исследования по сформулированным	знает (пороговый уровень)	- теоретические и экспериментальные основы фотокатали	Сформированность знаний о теоретических и экспериментальных основах фотокаталитичес	Способность сформулировать теоретические и экспериментальные основы фотокаталитических



ой тематике, самостоятельно составлять план исследования и получать новые научные и прикладные результаты		ческих процессов; современные методы исследования фотокаталитических процессов; методы математической обработки результатов эксперимента.	ких процессов	процессов; современные методы исследования фотокаталитических процессов; методы математической обработки результатов эксперимента.
	умеет (продвинутый)	- применять знания о фотокатализе при проведении научных исследований; - определять состав, структуру и свойства фотокаталитически активных систем; - разрабатывать планы и программы проведения научных исследований.	Сформированность умения применять знания о фотокатализе при проведении научных исследований	Способность применять знания о фотокатализе при проведении научных исследований; определять состав, структуру и свойства фотокаталитически активных систем; разрабатывать планы и программы проведения научных исследований
	владеет (высокий)	навыками самостоятельного проведения теоретических и экспериментальных исследований в области гетерогенного фотокатализа	Сформированность навыка проведения теоретических и экспериментальных исследований в области гетерогенного фотокатализа	Владеет навыками самостоятельного проведения теоретических и экспериментальных исследований в области гетерогенного фотокатализа
<b>ПК 2</b> - владением теорией и навыками практической	знает (пороговый уровень)	знает теоретические основы выбора и исследования	Сформированность знания об основах выбора и исследования фотокатализатор	Способность сформулировать теоретические основы выбора и исследования фотокатализаторов в

работы в избранной области химии		фотокатализаторов в процессах обработки воды	ов в процессах обработки воды	процессах обработки воды
	умеет (продвинутый)	может самостоятельно выбрать из имеющихся ресурсов методики, реактивы и лабораторное оборудование для проведения предварительной подготовки и очистки синтетических и/или природных веществ	Сформированность умения самостоятельно выбрать из имеющихся ресурсов методики, реактивы и лабораторное оборудование для проведения предварительной подготовки и очистки синтетических и/или природных веществ	Способность самостоятельно выбрать из имеющихся ресурсов методики, реактивы и лабораторное оборудование для проведения предварительной подготовки и очистки синтетических и/или природных веществ
	владеет (высокий)	навыками синтеза и исследования пленочных полупроводниковых фотокатализаторов	Сформированность навыков синтеза и исследования пленочных полупроводниковых фотокатализаторов	Владеет навыками синтеза и исследования пленочных полупроводниковых фотокатализаторов

№ п/п	Контролируемые разделы дисциплины	Коды и этапы формирования компетенций		Оценочные средства	
				текущий контроль	промежуточная аттестация
1	Тема 1. Фотокатализ и его применение в процессах обработки воды	ОПК-1	<b>Знает:</b>	Собеседование (УО-1)	Экзаменационные вопросы № 1-16, 36-39 (УО-1)
			<b>Умеет:</b>	Собеседование (УО-1)	Экзаменационные вопросы № 1-16, 36-39 (УО-1)
			<b>Владеет:</b>	Собеседование (УО-1)	Экзаменационные вопросы № 1-16, 36-39 (УО-1)

2	Тема 2. Способы синтеза и исследования гетерогенных пленочных фотокатализаторов	ОПК-3	<b>Знает:</b>	Собеседование (УО-1)	Экзаменационные вопросы Экзаменационные вопросы № 17-35 (УО-1)
			<b>Умеет:</b>	Отчеты по лабораторным работам № 1-8 (ПР-9)	Экзаменационные вопросы Экзаменационные вопросы № 17-35 (УО-1)
			<b>Владеет:</b>	Отчеты по лабораторным работам № 1-8 (ПР-9)	Экзаменационные вопросы Экзаменационные вопросы № 17-35 (УО-1)
		ПК-1	<b>Знает:</b>	Собеседование (УО-1)	Экзаменационные вопросы Экзаменационные вопросы № 17-35 (УО-1)
			<b>Умеет:</b>	Отчеты по лабораторным работам № 1-8 (ПР-9)	Экзаменационные вопросы Экзаменационные вопросы № 17-35 (УО-1)
			<b>Владеет:</b>	Отчеты по лабораторным работам № 1-8 (ПР-9)	Экзаменационные вопросы Экзаменационные вопросы № 17-35 (УО-1)
		ПК-2	<b>Знает:</b>	Отчеты по лабораторным работам № 1-8 (ПР-9)	Экзаменационные вопросы Экзаменационные вопросы № 17-35 (УО-1)
			<b>Умеет:</b>	Отчеты по лабораторным работам № 1-8 (ПР-9)	Экзаменационные вопросы Экзаменационные вопросы № 17-35 (УО-1)
			<b>Владеет:</b>	Отчеты по лабораторным работам № 1-8 (ПР-9)	Экзаменационные вопросы Экзаменационные вопросы № 17-35 (УО-1)

## Примерный перечень оценочных средств (ОС)

### I. Текущая аттестация студентов

#### Устный опрос.

1. Собеседование (УО-1) (Средство контроля, организованное как специальная беседа преподавателя с обучающимся на темы, связанные с изучаемой дисциплиной, и рассчитанное на выяснение объема знаний обучающегося по определенному разделу, теме, проблеме и т.п.). Вопросы к экзамену.

## **Письменные работы**

1. Проект (отчет по лабораторной работе) (ПР-9) (Конечный продукт, получаемый в результате планирования и выполнения комплекса учебных и исследовательских заданий).

Позволяет оценить умения обучающихся самостоятельно конструировать свои знания в процессе решения практических задач и проблем, ориентироваться в информационном пространстве и уровень сформированности аналитических, исследовательских навыков, навыков практического и творческого мышления. Может выполняться в индивидуальном порядке или группой обучающихся). Темы лабораторных работ.

## **Вопросы для подготовки к экзамену для промежуточного контроля знаний**

### **по дисциплине «Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды»**

1. Фотокатализ. Понятие о фотокатализе.
2. Полупроводниковые материалы.
3. Кристаллическое строение твердых тел.
4. Дефекты в кристаллах.
5. Точечные и примесные дефекты.
6. Электронная структура твердого тела.
7. Уровень Ферми. Валентная зона. Зона проводимости.
8. Ширина запрещенной зоны.
9. Электронно-дырочная проводимость.
10. Электронная структура твердого тела с дефектами.
11. Диоксид титана как фотокатализатор.
12. Модифицированный диоксид титана.
13. Процессы, протекающие в диоксиде титана при облучении светом.
14. Фотокаталитическое разложение воды.
15. Другие полупроводниковые оксиды металлов.
16. Полупроводники р-типа и n-типа.
17. Способы синтеза оксидных полупроводниковых фотокатализаторов.
18. Композиционные нанесенные фотокатализаторы.
19. Пленочные фотокатализаторы.
20. Порошковые композиционные фотокатализаторы.
21. Оксидные нанесенные системы.
22. Современные методы получения композиционных фотокатализаторов.
23. Сенсibilизация поверхности диоксида титана красителем и другими оксидами металлов.
24. Активность композиционных фотокатализаторов при облучении солнечным светом.
25. Методы исследования гетерогенных фотокатализаторов.
26. Методы определения эффективности фотокаталитической реакции.
27. Фотоэлектрохимические реакции и методы их исследования.

28. Реакторы для фотокаталитического окисления органических соединений в водных средах.
29. Современные достижения в области разработки фотокатализаторов.
30. Современные достижения в области фотокаталитического окисления органических соединений в водных средах.
31. Механизм фотокаталитического окисления органических соединений.
32. Фотокаталитическое окисление органических соединений с использованием пероксида водорода и соединений железа.
33. Фотокаталитическое окисление красителей.
34. Обезвреживание сточных вод, содержащих фенол, фотокаталитическим окислением.
35. Оценка показателей качества воды после фотокаталитической очистки.
36. Передовые окислительные технологии для очистки воды.
37. Методы очистки сточных вод, применяемые в РФ.
38. Научные основы фотокатализа на полупроводниках.
39. Научные основы водородной энергетики.

### **Критерии выставления оценки студенту на экзамене**

#### **по дисциплине «Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды»**

Оценка экзамена (стандартная)	Требования к сформированным компетенциям
«отлично»	Оценка «отлично» выставляется студенту, если он глубоко и прочно усвоил программный материал, исчерпывающе, последовательно, четко и логически стройно его излагает, умеет тесно увязывать теорию с практикой, свободно справляется с задачами, вопросами и другими видами применения знаний, причем не затрудняется с ответом при видоизменении заданий, использует в ответе материал монографической литературы, правильно обосновывает принятое решение, владеет разносторонними навыками и приемами выполнения практических задач
«хорошо»	Оценка «хорошо» выставляется студенту, если он твердо знает материал, грамотно и по существу излагает его, недопуская существенных неточностей в ответе на вопрос, правильно применяет теоретические положения при решении практических вопросов и задач, владеет необходимыми навыками и приемами их выполнения.
«удовлетворительно»	Оценка «удовлетворительно» выставляется студенту, если он имеет знания только основного материала, но не усвоил его деталей, допускает неточности, недостаточно правильные формулировки, нарушения логической последовательности в изложении программного материала, испытывает затруднения при выполнении практических работ.
«неудовлетворительно»	Оценка «неудовлетворительно» выставляется студенту, который не знает значительной части программного материала,

	допускает существенные ошибки, неуверенно, с большими затруднениями выполняет практические работы. Оценка «неудовлетворительно» ставится студентам, которые не могут продолжить обучение без дополнительных занятий по данной дисциплине.
--	---

### **Критерии оценки отчета по лабораторной работе**

100-86 баллов - если ответ показывает глубокое и систематическое знание всего программного материала и структуры конкретного вопроса, а также основного содержания и новаций лекционного курса по сравнению с учебной литературой. Студент демонстрирует отчетливое и свободное владение концептуально-понятийным аппаратом, научным языком и терминологией соответствующей научной области. Знание основной литературы и знакомство с дополнительно рекомендованной литературой. Логически корректное и убедительное изложение ответа.

85-76 - баллов - знание узловых проблем программы и основного содержания лекционного курса; умение пользоваться концептуально-понятийным аппаратом в процессе анализа основных проблем в рамках данной темы; знание важнейших работ из списка рекомендованной литературы. В целом логически корректное, но не всегда точное и аргументированное изложение ответа.

75-61 - балл - фрагментарные, поверхностные знания важнейших разделов программы и содержания лекционного курса; затруднения с использованием научно-понятийного аппарата и терминологии учебной дисциплины; неполное знакомство с рекомендованной литературой; частичные затруднения с выполнением предусмотренных программой заданий; стремление логически определенно и последовательно изложить ответ.

60-50 баллов - незнание, либо отрывочное представление о данной проблеме в рамках учебно-программного материала; неумение использовать понятийный аппарат; отсутствие логической связи в ответе.

Составитель \_\_\_\_\_ Васильева М.С.

«16» июня 2018 г.

## Приложение 5

Примерное содержание методических рекомендаций, определяющих процедуры оценивания результатов освоения дисциплины «Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды».

Текущая аттестация студентов. Текущая аттестация студентов по дисциплине «Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды» проводится в соответствии с локальными нормативными актами ДВФУ и является обязательной.

Текущая аттестация по дисциплине «Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды» проводится в форме контрольных мероприятий (выполнения домашних заданий, сдачи отчетов по лабораторным работам) по оцениванию фактических результатов обучения студентов и осуществляется ведущим преподавателем.

Объектами оценивания выступают:

- учебная дисциплина (активность на занятиях, своевременность выполнения различных видов заданий, посещаемость всех видов занятий по аттестуемой дисциплине);
- степень усвоения теоретических знаний;
- уровень овладения практическими умениями и навыками по всем видам учебной работы;
- результаты самостоятельной работы.

По каждому объекту дается характеристика процедур оценивания в привязке к используемым оценочным средствам.

Промежуточная аттестация студентов. Промежуточная аттестация студентов по дисциплине «Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды» проводится в соответствии с локальными нормативными актами ДВФУ и является обязательной. В зависимости от вида промежуточного контроля по дисциплине и формы его организации могут быть использованы различные критерии оценки знаний, умений и навыков. Для промежуточной аттестации

(экзамен) дисциплине предусмотрен дифференцированный зачет в письменной форме по вопросам экзамена.

«16» июня 2018 г.





МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Дальневосточный федеральный университет»  
(ДФУ)

---

---

ШКОЛА ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

## **МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**

**по дисциплине «Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды»**  
**Направление подготовки 04.04.01 Химия**  
магистерская программа «Фундаментальные химические исследования веществ  
и процессов»  
**Форма подготовки очная**

**Владивосток**  
**2018**

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Дальневосточный федеральный университет

М.С. Васильева, В.С. Руднев, Н.Б. Кондриков

**ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ  
ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ  
ОКСИДИРОВАНИЕМ И ИССЛЕДОВАНИЕ  
ИХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

Учебно-методическое пособие

Владивосток  
Дальневосточный федеральный университет  
2016

УДК 544.653.1: 544.478

ББК 24.54 + 24.57

В19

*Рецензент:*

*О.Д. Арефьева*, канд. пед. наук, доцент кафедры химических и ресурсосберегающих технологий Школы естественных наук ДВФУ

**Васильева, Марина Сергеевна.**

В19 Получение оксидных покрытий на титане плазменно-электролитическим оксидированием и исследование их фотокаталитических свойств : учебно-методич. пособие / М.С. Васильева, В.С. Руднев, Н.Б. Кондриков ; Дальневосточный федеральный университет. – Владивосток : Дальневост. федерал. ун-т, 2016. –30 с.

В пособии рассматриваются способ получения фотокаталитически активных оксидных покрытий на титане методом плазменно-электролитического оксидирования, а также методы исследования их фотокаталитической активности в реакциях деградации красителей и фенолов. В пособии также рассматриваются вопросы, связанные с порядком выполнения и оформлением учебно-исследовательской работы студентов.

Пособие подготовлено для бакалавров и магистрантов химического кластера Школы естественных наук, выполняющих курсовые, бакалаврские и магистерские работы в области формирования и исследования функциональных композитных материалов.

УДК 544.653.1: 544.478

ББК 24.54+ 24.57

## Содержание

	Введение.....	4
1	Краткая теория.....	6
1.1	Фотокатализ и его применение в процессах защиты окружающей среды.....	6
1.2	Метод плазменно-электролитического оксидирования и его применение для формирования оксидных фотокатализаторов....	9
2.	Экспериментальная научно-исследовательская работа.....	11
2.1	Цель работы.....	12
2.2	Задачи исследования.....	12
2.3	Методики, используемые при выполнении работы.....	13
2.3.1	Получение покрытий на металлических поверхностях методом плазменно-электролитического оксидирования.....	13
2.3.2	Методика определения фотокаталитической активности образцов.....	16
2.3.2.1	Определение фотоактивности оксидных покрытий на титане в реакции деградации красителей .....	16
2.3.2.2	Исследование фотокаталитической активности покрытий в реакции деградации фенолов .....	19
	Список литературы.....	23

## Введение

Загрязнение водных объектов сточными водами, содержащими высокотоксичные и устойчивые органические загрязнители, – актуальная проблема в наши дни. В связи с этим большой практический интерес представляет разработка эффективных надежных методов их разрушения. Наиболее перспективными технологиями разрушения широкого спектра токсичных химических веществ являются технологии безреагентной очистки воды на основе эффективных процессов окисления (“Advanced Oxidation Processes” AOPs), в частности гетерогенный фотокатализ. Большой научный и практический интерес к гетерогенному фотокатализу в экологическом аспекте обусловлен возможностью окисления органических веществ с высокой степенью минерализации при сравнительно низкой температуре, особенно в присутствии кислорода, озона и пероксида водорода, и существенным снижением энергоёмкости водоочистки при использовании солнечного света.

В настоящее время наиболее изученным и эффективным фотокатализатором для разложения широкого круга органических и неорганических токсичных веществ является диоксид титана, в том числе модифицированный различными переходными металлами.

Как правило, фотокатализаторы на основе оксида титана получают в виде порошков, что затрудняет широкое практическое применение этого класса материалов в технологии связи с определенными проблемами, в частности с необходимостью отделения его в конце технологического цикла. Данную проблему можно решить нанесением фотоактивного материала на твёрдые подложки, поэтому иммобилизация фотокатализатора является важной и актуальной задачей.

Одним из методов, позволяющих технологично формировать многокомпонентные оксидные покрытия на металлических подложках, является плазменно-электролитическое окисление (ПЭО) – электрохимическое окисление поверхности металла или сплава в условиях действия электрических искровых и дуговых разрядов. В частности, ПЭО

позволяет получать на поверхности титана покрытия, содержащие как оксид титана определенной модификации, в том числе допированный или модифицированный различными переходными металлами или в комбинации с их оксидами.

В данном учебно-методическом пособии рассматривается способ получения фотокатализаторов с использованием метода плазменно-электролитического оксидирования, а также методы исследования их фотокаталитической активности в различных реакциях. В задачи предлагаемого учебно-методического пособия входит знакомство студентов с навыками синтеза оксидных покрытий плазменно-электролитическим методом, изучение влияния состава электролита и условий оксидирования на состав, морфологию и фотокаталитические свойства формируемых композитов. Приведена обширная теоретическая база для освоения представленного практического материала.

## 1 Краткая теория

### 1.1 Фотокатализ и его применение в процессах защиты окружающей среды

В настоящее время водоемы подвергаются интенсивному загрязнению органическими веществами, содержание которых характеризуется концентрациями, зачастую превышающими предельно допустимые нормы. В связи с этим большой практический интерес представляет разработка эффективных и надежных методов их разрушения. В настоящее время существует ряд методов, позволяющих разрушать органические вещества до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . К ним относятся озонирование (совместно с УФ облучением) [1], каталитическое и фотокаталитическое окисление [2, 3] и др.

Наиболее перспективными технологиями разрушения широкого спектра токсичных химических веществ являются технологии безреагентной очистки воды на основе эффективных процессов окисления (“Advanced Oxidation Processes” AOPs), а именно методы гетерогенного фотокатализа [4].

Фотокатализ – это изменение скорости или возбуждение химических реакций под действием света в присутствии веществ (фотокатализаторов), которые поглощают кванты света и участвуют в химических превращениях участников реакции, многократно вступая с ними в промежуточные взаимодействия и регенерируя свой химический состав после каждого цикла таких взаимодействий [5]. Эффект фотокатализа – минерализация газообразных загрязнений на поверхности катализатора под действием мягкого ультрафиолетового излучения – открыт еще в 20-е годы прошлого века. Однако наибольшему интересу к фотокатализу способствовали пионерские работы А. Фуджишима в 1970 году, которые открыли путь для широкого применения диоксида титана при конверсии солнечной энергии [6]. С этого момента разработано большое количество разнообразных фотокатализаторов.

В основном при фотокатализе фотокатализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах и отделены границей раздела, поэтому данный

процесс можно отнести к гетерогенному катализу. Диоксид титана отличается высокой фоточувствительностью и обладает приемлемой шириной запрещенной зоны ( $E_g = 3,2$  эВ). Поскольку он также является химически и биологически инертным и имеет низкую стоимость, он принадлежит к числу наиболее часто используемых фотокатализаторов [7]. Тем не менее, из-за быстрой рекомбинации носителей заряда, квантовый выход  $\text{TiO}_2$  фотокатализа, как правило, очень низкий. Однако такой фотокатализатор может работать лишь под действием УФ-излучения с длиной волны меньше 386 нм, что соизмеримо с шириной запрещенной зоны анатаза (3,2 эВ соответствует 387 нм) [8], поэтому эффективность его работы под действием солнечного излучения составляет менее 10%.

Применение других полупроводников ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SnO}_2$  и др.) осложнено растворимостью их в воде или токсичностью, вследствие чего они существенно уступают в технологическом отношении диоксиду титана [9].

#### *Механизм фотокаталитического действия диоксида титана.*

$\text{TiO}_2$  – полупроводниковое соединение. Фотокаталитические свойства  $\text{TiO}_2$  обусловлены особенностями его электронной структуры [9–13], а именно существованием в нём валентной зоны и зоны проводимости.

В валентной зоне электроны находятся в связанном состоянии, т.е. они связаны с каким-либо ионом кристаллической решетки и участвуют в образовании химической связи. В зоне проводимости электроны находятся в свободном состоянии, т.е. они свободно движутся по кристаллической решетке, образованной катионами  $\text{Ti}^{+4}$  и анионами кислорода  $\text{O}^{2-}$ .

Для перевода электрона из связанного состояния (из валентной зоны) в свободное (в зону проводимости) необходимо сообщить энергию, равную ширине запрещенной зоны  $E_g$ , которая для  $\text{TiO}_2$  составляет не менее 3,2 эВ. Эта энергия может быть доставлена квантами света с длиной волны 320-400 нм.

Данный факт следует из простых расчетов, представленных ниже.

Энергия кванта равна



$$E=h \cdot \nu, \quad (1)$$

где  $h = 4 \cdot 10^{-15} \text{ эВ} \cdot \text{с}$  – постоянная Планка,  $\nu$  – частота излучения,  $\Gamma\text{ц}=1/\text{с}$ .

Длина волны обратно пропорциональна частоте, так что электромагнитные волны с более высокой частотой имеет более короткую длину волны, и наоборот. В вакууме длина волны

$$\lambda = c/\nu, \quad (2)$$

где  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$ – скорость света в вакууме.

Таким образом, для разных диапазонов длин волн количество энергии на фотон значительно отличается, табл. 1.

*Таблица 1*

### Характеристики и источники видимого и ультрафиолетового излучения

Название диапазона излучения		Длины волн, $\lambda$	Количество энергии на фотон, эВ	Источники
Видимое		780–380		Солнце, лампа накаливания, огонь
Цвет	Фиолетовый	380—440	2,82–3,26	
	Синий	440–485	2,56–2,82	
	Голубой	485–500	2,48–2,56	
	Зелёный	500–565	2,19–2,48	
	Жёлтый	565–590	2,10–2,19	
	Оранжевый	590–625	1,98–2,10	
Красный		625–740	1,68–1,98	
Ультрафиолетовое		400–10		Входят в состав солнечного света газоразрядные лампы с трубкой из кварца. Излучаются всеми твердыми телами, у которых температура больше 1000 С, светящиеся (кроме ртути)
Наименование	Ближний	400–300	3,10–4,13	
	Средний	300–200	4,13–6,20	
	Дальний	200–122	6,20–10,2	
	Экстремальный	121–10	10,2–124	
	Вакуумный	200–10	6,20–124	
	Ультрафиолет А, длинноволновой диапазон, Чёрный свет	400–315	3,10–3,94	
Ультрафиолет В (средний диапазон)	315–280	3,94–4,43		
	Ультрафиолет С, коротковолновой, гермицидный диапазон	280–100	4,43–12,4	

Таким образом, при поглощении кванта света с энергией не менее 3,2 эВ в объёме частицы  $\text{TiO}_2$  образуются свободный электрон ( $\bar{e}$ ) и электронная вакансия – дырка ( $h^+$ ). Электрон и дырка – достаточно подвижные образования и, двигаясь в частице полупроводника, часть из них рекомбинирует, а часть выходит на поверхность и захватывается ею. На рисунке 1 схематически изображены процессы, происходящие на  $\text{TiO}_2$ .

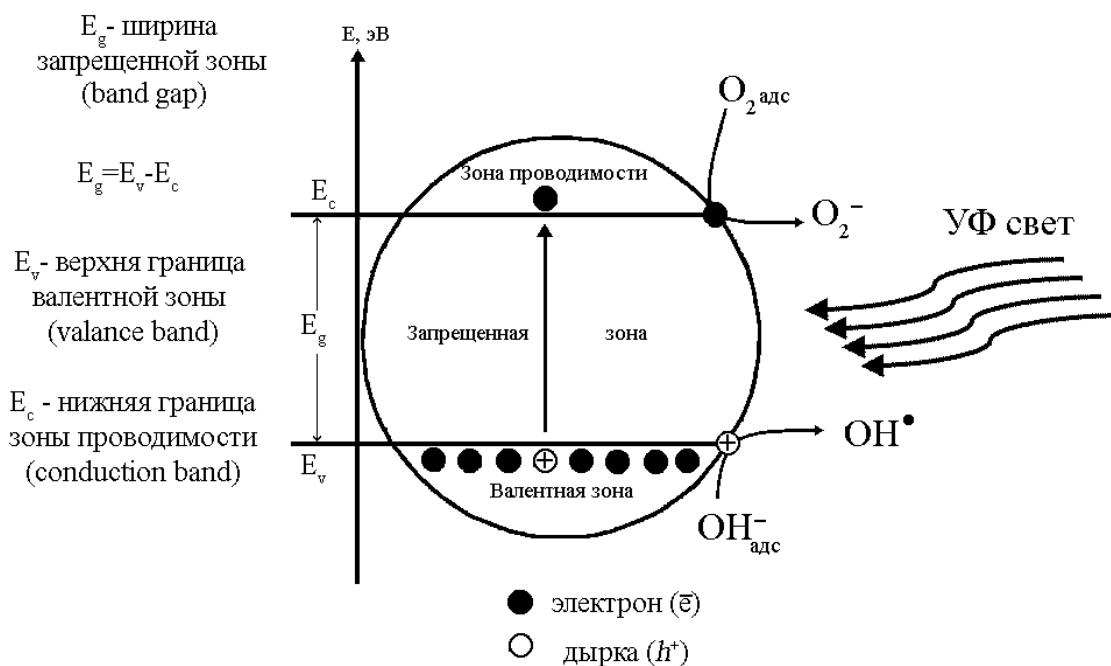


Рисунок 1 – Схематическое изображение процессов, происходящих на поверхности  $\text{TiO}_2$

Общепринято, что основной вклад в механизм фотоокисления вносят фотогенерированные дырки ( $h^+$ ) и радикалы  $\text{OH}^\bullet$ , обладающие высокой окислительной способностью. В частности, окислительный потенциал фотогенерированной дырки относительно нормального водородного электрода составляет +3,00 В [14] и превышает окислительный потенциал молекулярного фтора  $E_{\text{F}_2/2\text{F}^-}^0 = +2,87\text{В}$  [15].

Можно выделить следующие общепринятые стадии механизма образования этих высокорекреакционных частиц [16–18]:





Дырки ( $h^+$ ), образовавшиеся в результате облучения  $\text{TiO}_2$  УФ-светом с длиной волны  $\lambda < 400$  нм, могут взаимодействовать с адсорбированными молекулами воды с образованием радикалов  $\text{OH}^\cdot$ , в то время как превращение фотогенерированного электрона проходит через две последовательные стадии: 1) переход электрона из объема или с поверхности  $\text{TiO}_2$  на молекулу адсорбированного кислорода  $\text{O}_{2(\text{адс})}$  (стадия (4)); 2) взаимодействие  $\text{O}_2^-$  с адсорбированной водой с образованием радикалов  $\text{OH}^\cdot$  (стадия (5)). На поверхности  $\text{TiO}_2$  заряд не накапливается, следовательно, все указанные реакции протекают одновременно [19].

Скорость фотокаталитического процесса зависит от удельной поверхности катализатора, природы поверхностных активных центров, степени локализации фотогенерируемых зарядов и других параметров системы, которые определяются кристаллической структурой, методом синтеза и последующей обработкой  $\text{TiO}_2$ . Из-за амфотерных свойств  $\text{TiO}_2$  скорость фотореакции зависит также и от кислотно-основного равновесия в системе.

Повышение фотокаталитических свойств и расширение диапазона спектральной чувствительности фотокатализатора в длинноволновую область достигаются путём допирования  $\text{TiO}_2$  ионами переходных металлов, комбинированием его с соединениями 3d- и p-элементов [20-26]. В частности, допирование – это введение примесных атомов в полупроводник (неорганической, органической или полимерной природы), приводящее к появлению в нем структурных дефектов и как, следствие, к изменению его электрофизических свойств [26].

## **1.2 Метод плазменно-электролитического оксидирования и его применение для формирования оксидных фотокатализаторов**

Одним из эффективных и технологичных способов формирования оксидных покрытий на титановых подложках является плазменно-электролитическое оксидирование. ПЭО позволяет получать на поверхности титана покрытия, содержащие оксид титана с различным соотношением анатазной и рутильной модификациях, в том числе допированный или модифицированный различными переходными металлами или в комбинации с их оксидами [27–56].

Суть метода – электрохимическое анодное формирование оксидных слоев на металлах в условиях действия на границе раздела металл/электролит искровых или микродуговых электрических разрядов.

Анодное окисление можно проводить при разных режимах: гальваностатический режим (при постоянной плотности тока), потенциостатический режим (при постоянной разности потенциалов, приложенных к электроду). Также используют и смешанные режимы.

В настоящее время широко исследуют возможности метода для получения на металлах покрытий, перспективных для использования в качестве фотокатализаторов в процессах деградации различных органических загрязнителей [34-56].

Основными направлениями таких работ является получение и исследование покрытий, состоящих только из анатазной (наиболее фотоактивной фазы) оксида титана [34-39], с различным соотношением анатаза и рутила [40-43], получение покрытий из оксида титана, допированного различными переходными и редкоземельными металлами, такими как Fe [44], V [45, 46], Ag [47, 48], Eu [49, 50], La [51], CeO<sub>2</sub> [52], а также получение смешанных двойных и тройных металлоксидных систем, например V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> [53], SnO<sub>2</sub>- TiO<sub>2</sub> [54], WO<sub>3</sub>- TiO<sub>2</sub> [55, 56] и др.

## **2. Экспериментальная научно-исследовательская работа**

Глава посвящена формированию и комплексному исследованию плазменно-электролитических покрытий на титане, включая их фотокаталитическую активность в реакциях разложения органических загрязнителей в условиях ультрафиолетового и видимого облучения.

Приобретение навыков научно-исследовательской работы достигается путем выполнения:

- комплекса технологических операций при формировании образцов фотокатализаторов;
- комплекса исследований свойств образцов на различных стадиях синтеза и с использованием различных методик оценки характеристик – рН-измерения (электролиты), фазовый и элементный составы, морфология (оксидные покрытия), фотокаталитической активности;
- обобщения полученных экспериментальных результатов;
- формулировки выводов о взаимосвязи условий формирования и свойств покрытий.

### **2.1 Цель работы**

Целью работ является изучение процесса формирования плазменно-электролитическим методом оксидных покрытий на металлических носителях и исследование их состава, строения и фотокаталитических свойств.

### **2.2 Задачи исследования**

- 1) Определить характеристики электролита рН, цвет, дисперсность;
- 2) Определить зависимости напряжения от времени формирования;
- 3) Получить покрытия заданного состава на титановом субстрате;
- 4) Определить структурные параметры и состав образцов методами рентгенофазового анализа (РФА), рентгеноспектрального (РСА), сканирующей электронной микроскопией (СЭМ), рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС);

- 5) Испытать образцы катализаторов в реакциях фотокаталитического разложения красителей и фенолов в условиях ультрафиолетового и видимого облучения;
- 6) Обобщить полученные результаты и оформить отчет.

## **2.3 Методики, используемые при выполнении работы**

### **2.3.1 Получение покрытий на металлических поверхностях с использованием метода плазменно-электролитического оксидирования**

*Приготовление электролитов.* Для приготовления электролита заданного состава берут необходимую навеску вещества, массу которой определяют по известной формуле:

$$m = C_m \cdot M \cdot V, \quad (3)$$

где  $m$  – масса вещества, г,  $C_m$  – молярная концентрация раствора, моль/л,  $M$  – молярная масса вещества, г/моль,  $V$  – объем раствора, л.

В чистый стакан наливают ~200 мл дистиллированной воды, высыпают в стакан с водой навеску, тщательно перемешивают с помощью стеклянной палочки или магнитной мешалки, при необходимости раствор подогревают до температуры 40–50 °С. Полученный раствор переливают в мерную колбу на 1 л, доводят до метки дистиллированной водой и оставляют раствор на 1 час.

В случае многокомпонентного раствора каждое вещество отдельно растворяют в дистиллированной воде как указано выше, затем последовательно выливают полученные растворы в мерную колбу на 1 л, доводят до метки дистиллированной водой и оставляют раствор на 1 час.

*Определение рН электролита* – проводят с использованием рН-метра.

*Подготовка образцов для плазменно-электролитической обработки.*

Электроды для плазменно-электролитического оксидирования изготавливают из листового титана марки ВТ1-0 в виде пластинок размером 2,0x2,0 см. Образцы подвергают механической обработке, при которой удаляются заусенцы и дефекты, образовавшиеся при резке металла, и химически

полируют в смеси концентрированных кислот  $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:3$  при  $60\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2–3 с. Затем отмывают дистиллированной водой и сушат на воздухе. Каждый высушенный образец взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г, полученные данные заносят в табл. 2.

Таблица 2 – Условия получения и масса оксидированных образцов

Образец, №	Условия получения				$m_0$ , г	$m_{\text{пэо}}$ , г	$\Delta m$ , г
	Электролит	$i$ , А/см <sup>2</sup>	$t$ , мин	$U_k$ , В			
1-1							
1-2							

Примечания  
 1)  $m_0$  – масса исходного металлического субстрата, г;  
 2)  $m_{\text{пэо}}$  – масса оксидированного образца, г;  
 3)  $\Delta m$  – разность масс оксидированного и исходного образцов ( $m_0 - m_{\text{пэо}}$ ), г

*Схема установки для плазменно-электролитического оксидирования.*  
 Электрохимическая ячейка, в которой проводят процесс анодирования образцов, представляет собой стакан из термостойкого стекла (1) объемом 1,0 л (рис. 2).

Перед работой стакан тщательно моют и заполняют приготовленным раствором электролита. Внутри стакана с раствором помещают полый катод из нержавеющей стали (2), выполненный в виде змеевика, служащий одновременно холодильником. Перемешивание электролита осуществляют при помощи магнитной мешалки (3). Напряжение на образце и ток через него контролируют, соответственно, вольтметром (4) и амперметром (5). Для поддержания требуемой температуры раствора электролита через полый катод пропускают водопроводную воду, температуру контролируют термометром (6), помещенным в раствор. В качестве источника питания используют тиристорный агрегат с однополярной импульсной формой тока (7).





После анодной обработки образцы промывают проточной, затем дистиллированной водой и сушат на воздухе при комнатной температуре. Образцы взвешивают, полученные данные заносят в табл. 2.

## **2.3.2. Методика определения фотокаталитической активности образцов**

### **2.3.2.1 Определение фотоактивности оксидных покрытий на титане в реакции деградации красителей**

Фотокаталитическую активность сформированных покрытий оценивают измерением степени деградации окрашенного водного раствора красителя (метиленового голубого, метилового оранжевого, Родамина В, Родамина С и др.) при комнатной температуре. Для определения концентрации окрашенных веществ применяют спектрофотометрию в видимой области спектра от 400 до 700 нм. В основе определения лежит объединённый закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \varepsilon \times l \times C, \quad (5)$$

где  $A$  – оптическая плотность;  $\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения, л/моль·см;  $l$  – длина кюветы, см; и  $C$  – концентрация раствора, моль/л. Поскольку  $l$  и  $\varepsilon$  – это постоянные, параметр  $C$  линейно пропорционален оптической плотности, и может быть определен измерением параметра  $A$ .

#### **Этапы проведения эксперимента**

1. Перед началом эксперимента снимают в видимой области спектра от 400 до 700 нм спектр поглощения водного раствора красителя концентрацией 5 или 10 мг/л и определяют длину волны, которой соответствует максимум поглощения.

2. Проверяют выполнение закона Бугера-Ламберта-Бера. С этой целью готовят серию растворов концентрацией 1; 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5 мг/л и определяют оптическую плотность растворов при длине волны, которая соответствует максимуму поглощения. Полученная прямолинейная

зависимость оптической плотности от концентрации указывает на выполнимость основного закона светопоглощения.

3. В кварцевый реактор помещают 50 или 100 мл раствора красителя заданной концентрацией и образец, который располагают непосредственно за стенкой реактора. Расстояние между лампой и поверхностью образца должно быть строго фиксировано и составлять от 3 до 40 см. Схема установки для проведения фотокаталитических исследований приведена на рис. 3.

4. Предварительно образцы выдерживают в растворе при перемешивании в темноте в течение 60 мин для достижения равновесия адсорбция/десорбция красителя. По истечении этого времени измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре и далее используют ее как базовую точку  $A_0$ . Данные заносят в табл. 4.

5. Включают источник УФ-света, направив его так, чтобы основная часть света попадала на поверхность исследуемого образца. В ходе эксперимента через равные промежутки времени (30 мин) отбирают фиксированное количество раствора и измеряют его оптическую плотность при длине волны, которая соответствует максимуму поглощения. После измерения пробу возвращают в ячейку. Полученные данные заносят в табл. 4. Общее время облучения составляет 120 мин.

Предполагая кинетику псевдо-первого порядка, вычисляют константу скорости реакции дегградации согласно уравнению

$$k = \frac{\ln(A/A_0)}{t}, \quad (6)$$

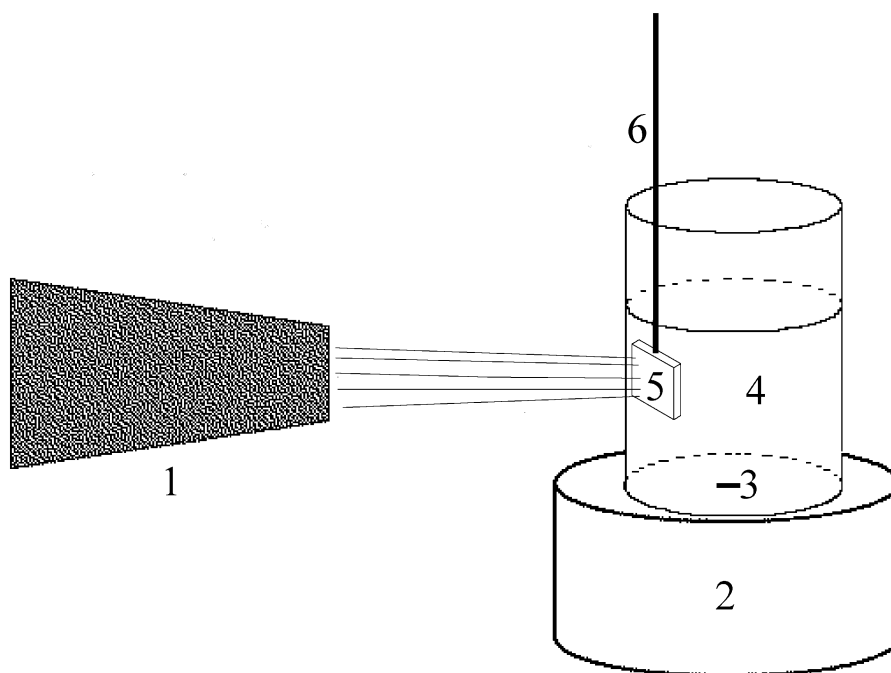
где  $k$  – константа скорости,  $\text{мин}^{-1}$ ;  $A_0$  – оптическая плотность раствора, выдержанного вместе с образцом в темном месте в течение 60 мин;  $A_t$  – оптическая плотность раствора после облучения в течение времени  $t$ .

Далее строят графическую зависимость в координатах  $\ln(A/A_0)$  от времени  $t$ . Полученные линейные зависимости указывают на то, что в данных условиях эксперимента реакция дегградации соответствует первому порядку.

Вследствие того, что согласно закону Бугера-Ламберта-Бера оптическая плотность линейно зависит от концентрации раствора, степень разложения красителя может быть вычислена согласно формуле:

$$\chi = \frac{A_0 - A}{A_0} \cdot 100\% \quad (7)$$

Полученные значения степени разложения, соответствующие определенному времени облучения, также заносят в табл. 4.



- 1- Источник излучения;
- 2 – магнитная мешалка;
- 3 – ротор;
- 4 – кварцевый стакан с исследуемым раствором;
- 5 – исследуемый образец;
- 6 – держатель образца

Рисунок 3 – Схема исследования фотокаталитической активности ПЭО-покрытий на титане

*Таблица 4*

**Значения оптической плотности раствора в зависимости от времени облучения раствора**

№	Время, мин	$A_t$	$\ln(A_t/A_0)$	$k$ , мин <sup>-1</sup>	$\chi$ , %
1	0				
2	30				
3	60				
4	90				
5	120				
6	150				
7	180				

### 2.3.2.2 Исследование фотокаталитической активности покрытий в реакции деградации фенола

Для определения содержания фенолов в растворе применяют:

- а) колориметрический метод с применением реагентов Фолина и карбонат-тартрата;
- б) спектрофотометрию в УФ области спектра.

#### а) Колориметрический метод с применением реагентов Фолина и карбонат-тартрата

1. Перед началом эксперимента к 50 мл водного раствора фенола концентрацией 5 мг/л добавляют 1 мл реактива Фолина, 10 мл карбонат-тартрата. Полученный раствор оставляют на 30 мин для развития окраски при перемешивании и далее снимают спектр поглощения в видимой области спектра от 400 до 700 нм и определяют длину волны, которой соответствует максимум поглощения (~700 нм).

2. Проверяют выполнение закона Бугера-Ламберта-Бера. С этой целью готовят серию растворов объемом 50 мл и концентрацией 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1; 1,2 мг/л. Далее к 50 мл каждого приготовленного раствора фенола добавляют 1 мл реактива Фолина, 10 мл карбонат-тартрата. Полученные растворы оставляют

на 30 мин для развития окраски при перемешивании и далее определяют оптическую плотность каждого раствора при фиксированной длине волны, которой соответствует максимум поглощения (~700 нм). Строят зависимость оптической плотности от концентрации. Полученная прямолинейная зависимость оптической плотности от концентрации указывает на выполнимость основного закона светопоглощения.

3. 50 мл раствора фенола концентрацией 50 мг/л помещают в кварцевый реактор и погружают в него исследуемый образец, который располагают непосредственно за стенкой реактора, как показано на рис.3. Реактор устанавливают на магнитную мешалку, расположенную перед источником УФ облучения.

4. Образец выдерживают в растворе при перемешивании в темноте в течение 60 мин для достижения равновесия адсорбция/десорбция. По истечении этого времени из реактора отбирают 5 мл раствора фенола, помещают его в мерную колбу на 50 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор переливают в стакан, куда также добавляют 1 мл реактива Фолина, 10 мл катрбонат-тарtrate. Раствор оставляют на 30 мин для развития окраски при перемешивании, после чего измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при  $\lambda=700$  нм и далее используют ее как базовую точку  $A_0$ .

5. Включают источник УФ-излучения, направив его так, чтобы основная часть света попадала на поверхность исследуемого образца. Расстояние между лампой и поверхностью образца должно быть строго фиксировано (от 3 до 40 см). Общее время облучения составляет 120 мин. По истечении этого времени источник УФ-излучения выключают, раствор разбавляют в десять раз и анализируют, как описано в пункте 4. Измеренную оптическую плотность раствора обозначают  $A_t$ . Степень разложения фенола вычисляют согласно формуле (7).

### **Реагент Фолина**

Реагент Фолина содержит фосфорно-вольфрамовые кислоты, которые восстанавливаются при взаимодействии с легко окисляющимися гидроксильными группами фенола. При этом образуется вольфрамовая синь, обладающая характерной полосой поглощения с максимумом 700 нм, придающая исследуемому раствору синий цвет.

Для приготовления реактива Фолина 50,0 г  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и 12,5 г  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 350 мл воды в круглодонной колбе на 500 мл, снабжённой шлифованным холодильником Либиха. К полученному раствору добавляют 25 мл 85%-ной фосфорной кислоты и 50 мл концентрированной соляной кислоты.

В колбу помещают несколько капилляров. Смесь кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 10 часов. Затем добавляют 75 г сульфата лития, 25 мл воды и несколько капель брома. Не пользуясь более обратным холодильником, кипятят содержимое колбы в течение 15 мин для удаления избытка брома. далее раствор охлаждают, доводят водой до объёма 500 мл и фильтруют через стеклянный фильтр.

#### **Карбонат-тарtrat реагент**

Для приготовления карбонат-тарtrat реагента 200 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 12 г  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 750 мл горячей дистиллированной воды, затем охлаждают до 20 °С и доводят до 1 л дистиллированной водой.

#### **б) Спектрофотометрия в УФ-области**

1. Перед началом эксперимента снимают спектр поглощения водного раствора фенола концентрацией 5 мг/л в УФ области и определяют длину волны, которой соответствует максимум поглощения. Если оптическая плотность превышает 1, следует разбавить раствор.

2. Проверяют выполнение закона Бугера-Ламберта-Бера. С этой целью готовят серию растворов концентрацией 1; 2; 3; 4; 5, 6 мг/л и определяют оптическую плотность растворов при длине волны, которая соответствует максимуму поглощения. Полученная прямолинейная зависимость оптической

плотности от концентрации указывает на выполнимость основного закона светопоглощения.

3. В кварцевую ячейку помещают 50 мл раствора фенола концентрацией 5-50 мг/л и образец размером 2 см×2 см. Образец располагают непосредственно за стенкой реактора. Расстояние между источником УФ-облучения и поверхностью образца должно быть строго фиксировано и составлять от 3 до 40 см.

4. Предварительно образцы выдерживают в растворе при перемешивании в темноте в течение 60 мин для достижения равновесия адсорбция/десорбция. По истечении этого времени измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре и далее используют ее как базовую точку  $A_0$ . Данные заносят в табл. 4.

5. Включают источник УФ-света, направив его так, чтобы основная часть света попадала на поверхность исследуемого образца. В ходе эксперимента через равные промежутки времени (30 мин) отбирают фиксированное количество раствора и измеряют его оптическую плотность при длине волны, которая соответствует максимуму поглощения. После измерения пробу возвращают в ячейку. Полученные данные заносят в табл. 4. Общее время облучения составляет 120 мин.

Предполагая кинетику псевдо-первого порядка, вычисляют константу скорости реакции дегградации согласно уравнению (6). Строят графическую зависимость в координатах  $\ln(A/A_0)$  от времени  $t$ , полученные линейные зависимости указывают на то, что в данных условиях эксперимента реакция дегградации соответствует первому порядку. По уравнению (7) определяют степень разложения фенола  $\chi$  при определенном времени облучения, значения  $\chi$  также заносят в табл. 4.

## Список литературы

1. Очистка природных вод от органических примесей сочетанием озонирования с УФ-облучением / В. В. Гончарук, В. Ф. Вакуленко, А. Н. Сова, Л. М. Олейник // Химия и технология воды. – 2004. – Т. 26, вып. 1. – С. 34–49.

2. Larachi, F. Catalytic wet air oxidation with a deactivating catalyst analysis of fixed and sparged three-phase reactors / F. Larachi, I. Ihuta, K. Belkacemi // Catalysis Today – 2001. – Vol. 64, N 3/4. – P. 309–320.

3. Cooper, C. An investigation of catalytic ozonation for the oxidation of halocarbons in drinking water preparation / C. Cooper, R. Burch // Water Res. – 1999. – Vol. 33, N 18. – P. 3695–3700.

4. Herrmann, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment / J.-M. Herrmann, C. Guillard, P. Pichat // Catalysis Today – 1993. – Vol. 17. – P. 7–20.

5 Пармон, В.Н. Фотокатализ: вопросы терминологии / Пармон В.Н. // Фотокаталическое преобразование солнечной энергии: Гетерогенные, гомогенные и молекулярные структурно-организованные системы: сб. науч. трудов / Акад. наук СССР, Сиб. отд-ние, Ин-т катализа. – Новосибирск: Наука, 1991. – С.7–17.

6. Fujishima, A. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode / A. Fujishima, K. Honda // Nature. – Vol. 238. – P. 37–38.

7. Chen, X. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications / X. Chen, S. S. Mao // Chem. Rev. – 2007. – Vol. 107, N 7. – P. 2891–2959.

8. Hashimoto, K. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: a historical overview and future prospects / K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima // AAPPS Bulletin. – 2007. – Vol. 17, N 6. – P. 12.

9. Environmental applications of semiconductor photocatalysis / M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann // Chem. Rev. – 1995. – Vol. 95, N 1. – P. 69–96.



10. Fox, M.A. Heterogeneous photocatalysis / M. A. Fox, M. D. Dulay // Chem. Rev. – 1993. – Vol. 93, N 1. – P. 341–357.
11. Herrmann, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications / J.-M. Herrmann // Topics in Catalysis. – 2005. – Vol. 34, N 1 – 4. – P. 49–65.
12. Крюков, А.И. Энергетика электронных процессов в полупроводниковых фотокаталитических системах / А. И. Крюков, С. Я. Кучмий, В. Д. Походенко // Теор. и эксперим. химия. – 2000. – Т. 36, вып. 2. – С. 69–89.
13. Савинов, Е. Н. Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха / Е. Н. Савинов // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, вып. 11. – С. 52–56.
14. Serpone, N. Brief introductory remarks on heterogeneous photocatalysis / N. Serpone // Solar energy materials and solar cells. – 1995. – Vol. 38, N. 1-4. – P. 369–379.
15. Рабинович, В. А., Краткий химический справочник / Рабинович В.А., Хавин З.Я. – Под общ. ред. А.А. Потехина. – 4-е изд. – СПб. : Химия, 1994. – 432 с.
16. Quantum yields of hydroxyl radicals in illuminated TiO<sub>2</sub> nanocrystallite layers / R. Gao, J. Stark, D. W. Bahnemann, J. Rabani // J. Photochem. Photobiol., A. – 2002. – Vol. 148, N 1–3. – P. 387–391.
17. Lee, M. C. Solid phase photocatalytic reaction on the soot/TiO<sub>2</sub> interface: the role of migrating OH radicals / M. C. Lee, W. Choi // J. Phys. Chem. B. – 2002. – Vol. 106. – P. 11818–11822.
18. Photocatalytic reactions involving radical chain reactions using microelectrodes. K. Ikeda, H. Sakai, R. Baba, K. Hashimoto, A. Fujishima // J. Phys. Chem. B. – 1997. Vol. 101. – P. 2617–2620.
19. Козлов, Д.В. Разработка многоступенчатых фотокаталитических реакторов для очистки воздуха / Д.В. Козлов, А.В. Воронцов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. – Т. 19. – С. 7–76.

20. Enhanced photocatalytic activity of transition metal  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  doped polycrystalline titania for the degradation of Aniline Blue under UV solar light / L.G. Devi, N. Kottam, B.N. Murthy, S.G. Kumar // *J. Molec. Catal., A.* – 2010. – Vol. 328. – P. 44–52.

21. Sudha, D. Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts / D. Sudha, P. Sivakumar // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification.* – 2015. – Vol. 97. – P. 112–133.

22. Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review / H. Ahmad, S.K. Kamarudin, L.J. Minggu, M. Kassim // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* – 2015. – Vol. 43. – P. 599–610.

23. Bouras, P. Pure versus metal-ion-doped nanocrystalline titania for photocatalysis / P. Bouras, E. Stathatos, P. Lianos // *Appl. Catal. B.* – 2007. – Vol. 73. – P. 51–59.

24. Strategies of making  $TiO_2$  and  $ZnO$  visible light active / S. Rehman, R. Ullah, A.M. Butt, N.D. Gohar // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – Vol. 170. – P. 560–569.

25. Chan, S. Preparation of highly uniform  $Ag/TiO_2$  and  $Au/TiO_2$  supported nanoparticle catalysts by photodeposition / S. Chan, M. Barteau // *Langmuir.* – 2005. – Vol. 21. – P. 5588.

26. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of  $TiO_2$ . Doped with selective transition metals / M.A. Rauf, M.A. Meetani, S. Hisaindee, M.A. Meetani, S. Hisaindee // *Desalination.* – 2011. – V. 276. – P. 13–27.

27. Гордиенко, П.С. Образование покрытий на анодно-поляризованных электродах в водных электролитах при потенциалах искрения и пробоя / П.С. Гордиенко. – Владивосток: Дальнаука – 1996. – 216 с.

28. Patcas, F. Efficient catalysts with controlled porous structure obtained by anodic oxidation under spark-discharge / F. Patcas, W. Krysmann // *Appl. Catal., A.* – 2007. – Vol. 316, N 2. – P. 240–249.

29. A new strategy for fabrication  $Fe_2O_3/SiO_2$  composite coatings on the Ti substrate / A. Jagminas, R. Ragalevičius, K. Mažeika, J. Reklaitis, V. Jasulaitienė, A. Selskis, D. Baltrūnas // *J. Solid State Electrochem.* – 2010. – Vol. 14. – P. 271–277.

30. Хрисанфова О. А., Волкова Л. М., Гнеденков С. В., Кайдалова Т. А., Гордиенко П. С. Синтез пленок химических соединений на титане в условиях микроплазменных разрядов // Журн. неорган. химии. – 1995. – Т. 40, № 4. – С. 558–562.

31. Формирование рутила и анатаза при микродуговом оксидировании титана в водных электролитах / П. С. Гордиенко, О. А. Хрисанфова, Т. П. Яровая, А. Г. Завидная, Т. А. Кайдалова // Физика и химия обраб. материалов. – 1990. – № 4. – С. 19–21.

32. Формирование и свойства содержащих Mn, Co, Pb, Fe анодных слоев на титане / М. С. Васильева, В. С. Руднев, Л. М. Тырина, Н. Б. Кондриков, П. С. Гордиенко // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2003. – Т. 46, № 5. – С. 164–165.

33. Cobalt-containing oxide layers on titanium, their composition, morphology, and catalytic activity in CO oxidation / M. S. Vasilyeva, V. S. Rudnev, A. Yu. Ustinov, I. A. Korotenko, E. B. Modin, O. V. Voitenko // Appl. Surf. Sci. – 2010. – Vol. 257. – P. 1239–1246.

34. Photo-catalytic activity of titanium dioxide thin films prepared by microplasma oxidation method / W. Xiaohong, J. Zhaohua, L. Huiling, X. Shigang, H. Xinguo // Thin Solid Films. – 2003. – Vol. 441. – P. 130–134.

36. Bayati, M. R. The effect of growth parameters on photo-catalytic performance of the MAO-synthesized TiO<sub>2</sub> nano-porous layers / M. R. Bayati, F. Golestani-Fard, A. Z. Moshfegh // Mater. Chem. Phys. – 2010. – Vol. 120, N 2/3. – P. 582–589.

37. Mirelman, L. K. The production of anatase-rich photoactive coatings by plasma electrolytic oxidation / L. K. Mirelman, J. A. Curran, T. W. Clyne // Surf. Coat. Technol. – 2012. – Vol. 207. – P. 66–71.

38. Formation of titania photocatalyst films by microarc oxidation of Ti and Ti–6Al–4V alloys / Y.-K. Shin, W.-S. Chae, Y.-W. Song, Y.-Mo, Sung // Electrochem. Commun. – 2006. – Vol. 8. – P. 465–470.

39. Characterization and photocatalytic activity of large-area single crystalline anatase TiO<sub>2</sub> nanotube films hydrothermal synthesized on plasma electrolytic oxidation seed layers / Luo Q., Cai Q., Li X., Chen X. // *J. Alloys Compd.* – 2014. – Vol. 597. – P. 101–109.

40. Meyer, S. Preparation and characterisation of titanium dioxide films for catalytic applications generated by anodic spark deposition / S. Meyer, R. Gorges, G. Kreisel // *Thin solid films.* – 2004. – Vol. 450. P. 276–281.

41. Jiang, H. Effect of electrolyte composition on photocatalytic activity and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on pure titanium / H. Jiang, Zh. Shao, B. Jing // *Procedia Earth and Planetary Science.* – 2011. – Vol. 2. – P. 156–161.

42. Formation of titania photocatalyst films by microarc oxidation of Ti and Ti–6Al–4V alloys / Y.-K. Shin, W.-S. Chae, Y.-W. Song, Y.-Mo Sung // *Electrochem. Commun.* – 2006. – Vol. 8. – P. 465–470.

43. Multifunctional porous titanium oxide coating with apatite forming ability and photocatalytic activity on a titanium substrate formed by plasma electrolytic oxidation / T. Akatsu, Y. Yamada, Y. Hoshikawa, T. Onoki, Y. Shinoda, F. Wakai // *Mater. Sci. Eng. C-Mater. Biol. Appl.* – 2013. – Vol. 33. – P. 4871–4875.

44. Wu, X. Influence of Fe<sup>3+</sup> ions on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> films prepared by micro-plasma oxidation method / X. Wu, Q. Wei, J. Zhaohua // *Thin Solid Films.* – 2006. – Vol. 496. – P. 288–292.

45. One-step preparation and photocatalytic performance of vanadium doped TiO<sub>2</sub> coatings / R. Vasilic, S. Stojadinovic, N. Radic, P. Stefanov, Z. Dohcevic-Mitrovic, B. Grbic // *Mater. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 151. – P. 337–344.

46. A facile method to grow V-doped TiO<sub>2</sub> hydrophilic layers with nano-sheet morphology / M.R. Bayati, R. Molaei, H.R. Zargar, A. Kajbafvala, S. Zanganeh // *Mater. Lett.* – 2010. – Vol. 64. P. 2498–2501.

47. UV and visible photodecomposition of organic pollutants over micro arc oxidized Ag-activated TiO<sub>2</sub> nanocrystalline layers / N. Salami, M.R. Bayati, F. Golestani-Fard, H.R. Zargar // *Mater. Res. Bull.* – 2012. – Vol. 47. – P. 1080–1088.

48. Micro arc oxidation of nano-crystalline Ag-doped TiO<sub>2</sub> semiconductors / M.R. Bayati, M. Aminzare, R. Molaei, S.K. Sadrnezhad // *Mater. Lett.* – 2011. – Vol. 65 – P. 840–842.

49. Oh, H.-J. Eu–N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst synthesized by micro-arc oxidation / H.-J. Oh, Ch.-S. Chi // *Mater. Lett.* 86 (2012) 31–33.

50. Dopant influence on the photo-catalytic activity of TiO<sub>2</sub> films prepared by micro-plasma oxidation method / W. Xiaohong, Q. Wei, D. Xianbo, He Weidong, J. Zhaohua // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2007. Vol. 268 – P. 257–263

51. Enhanced photo-catalytic activity of TiO<sub>2</sub> films with doped La prepared by micro-plasma oxidation method / Wu Xiaohong, D. Xianbo, Q. Wei, He Weidong, J. Zhaohua // *J. Hazard. Mater.* 2006. – Vol. B137. – P. 192–197.

52. Microstructure and properties of rare earth CeO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> nanostructured composite coatings through micro-arc oxidation / Sh. Din, Y. Guo, H. Lv, J Yu, Zh. Li // *Ceramics International.* – 2015. – Vol. 41. – P. 6178–6186.

53. Bayati, M. R. Synthesis of narrow band gap (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>x</sub>–(TiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> nano-structured layers via micro arc oxidation / M. R. Bayati, A. Z. Moshfegh, F. Golestani-Fard // *Appl. Surf. Sci.* – 2010. – Vol. 256. P. 2903–2909.

54. Plasma electrolytic oxidation preparation and characterization of SnO<sub>2</sub> film / J. He, Q.Z. Cai, F. Xiao, X.W. Li, W. Sun, X. Zhao // *J. Alloys Compound.* – 2011. – Vol. 509. – P. 11–13.

55. Microstructure and photocatalytic properties of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite films by plasma electrolytic oxidation / J. He, Q. Luo, Q. Z. Cai, X. W. Li, D. Q. Zhang // *Mater. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 129. – P. 242–248.

56. Process modelling and analysis of plasma electrolytic oxidation of titanium for TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> thin film photocatalysts by response surface methodology / S. Petrović,

S. Stojadinović, Lj. Rožić, N. Radić, B. Grbić, R. Vasilić // Surf. Coat. Technol. –  
2015. – Vol. 269. – P. 250–257.

Учебное издание

**Васильева Марина Сергеевна,  
Руднев Владимир Сергеевич,  
Кондрикков Николай Борисович**

**Получение оксидных покрытий на титане  
плазменно-электролитическим оксидированием  
и исследование их фотокаталитических свойств**

Учебно-методическое пособие

В авторской редакции  
Компьютерный набор и верстка М.С. Васильевой

Подписано в печать 27.12.2016.  
Формат 60x84 1/16. Усл. печ. л. 1,84. Уч.-изд. л. 1,27  
Тираж 20 экз.

Дальневосточный федеральный университет  
690950, г. Владивосток, ул. Суханова, 8

Отпечатано на кафедре физической и аналитической химии ШЕН ДВФУ  
690922, о. Русский, Кампус ДВФУ, корпус L, L753