

Фотокаталитическая деструкция азокрасителей в воде с использованием высокоупорядоченных нанотрубчатых плёнок диоксида титана

© 2022. А. Н. Морозов, к. х. н., доцент, З. П. Тхант, аспирант, И. А. Почиталкина, д. т. н., профессор, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9, e-mail: iMOP03OB@gmail.com

Исследованы особенности протекания гетерогенного процесса фотокаталитической деструкции азорубина в водной среде на покрытиях из высокоупорядоченной матрицы нанотрубок (НТ) TiO_2 . Фотоактивные покрытия состоят из НТ TiO_2 с внутренним диаметром 115 ± 10 нм, толщиной стенок 10 ± 2 нм и длиной $17,2 \pm 1,1$ мкм. С помощью рентгеновской дифракции показано, что исследуемые покрытия TiO_2 обладают наноразмерной поликристаллической структурой анатаза. Установлено, что ключевым фактором, определяющим скорость фотокаталитического процесса, является степень насыщения нанотрубчатого покрытия субстратом, которая в зависимости от концентрации красителя определяется интенсивностью массообмена или площадью фотокатализатора. С помощью электронной спектроскопии показано, что процесс фотокаталитического окисления азорубина на поверхности НТ TiO_2 происходит без десорбции промежуточных органических соединений в реакционный объём. На основании полученных результатов сформулированы рекомендации по применению плёнок из НТ TiO_2 в качестве фотоактивного покрытия в микроканальных системах для фотокаталитической очистки воды.

Ключевые слова: диоксид титана, фотокатализ, нанотрубки, азорубин, деструкция, фотокаталитическая очистка воды.

Photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution by using highly ordered titania nanotube films

© 2022. A. N. Morozov ORCID: 0000-0003-0326-7088[†]
Z. P. Thant ORCID: 0000-0003-4941-7328[†]
I. A. Pochitalkina ORCID: 0000-0002-1063-1856[†]
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
9, Miusskaya Sq., Moscow, Russia, 125047,
e-mail: iMOP03OB@gmail.com

The heterogeneous process of photocatalytic degradation of azorubine in aqueous medium on coatings of highly ordered TiO_2 nanotube (NT) matrix was studied. The photoactive coatings consist of TiO_2 NTs with an inner diameter of 115 ± 10 nm, a wall thickness of 10 ± 2 nm, and a length of 17.2 ± 1.1 μm . Using X-ray diffraction, it was shown that the studied TiO_2 coatings have a nanosized polycrystalline anatase structure. It was found that the saturation of the nanotube coating with substrate played the key role in determining the rate of the photocatalytic process. The degree of saturation itself can be determined either by the intensity of mass transfer or by the surface area of the photocatalyst. Using electron spectroscopy, it was shown that the process of photocatalytic oxidation of azorubine on the surface of TiO_2 NTs occurs without desorption of intermediate organic compounds into the reaction volume. Based on the obtained results, recommendations for the water purification application of TiO_2 NT films as photoactive coatings in microchannel systems were formulated.

Keywords: titanium dioxide, photocatalysis, nanotubes, azorubine, degradation.

Загрязнение водных ресурсов высокотоксичными органическими соединениями, присутствующими в стоках различных производств, является существенной проблемой, с которой столкнулось современное человечество [1, 2]. К таким соединениям, например,

относятся азокрасители, широко используемые в текстильной, бумажной, фармацевтической и пищевой промышленности [3, 4]. Появление синтетических азокрасителей в минимальных концентрациях в поверхностных и грунтовых водах может оказывать токсичное

и канцерогенное действие в отношении человека и животных [5]. Кроме того, окрашивание воды увеличивает абсорбцию солнечного света, что приводит к нарушению процессов фотосинтеза и, соответственно, к снижению эффективности самоочищения водных объектов. Таким образом, присутствие красителей в стоках предприятий может привести к необратимому разрушению сложившейся экосистемы. В то же время синтетические азокрасители обладают высокой устойчивостью к воздействию химических, биохимических и фотохимических факторов, что обуславливает чрезвычайную сложность обезвреживания данной категории промышленных сточных вод [6–7]. Существующие сепарационные методы очистки не соответствуют современным представлениям об устойчивом развитии водных ресурсов и экономике замкнутого цикла [8]. В связи с этим разработка новых эффективных и экологически безопасных способов очистки сточных вод от органических красителей является актуальной задачей.

На сегодняшний день активно исследуются и рассматриваются в качестве альтернативы сепарационным методам удаления токсичных органических веществ из воды передовые окислительные процессы (Advanced Oxidation Processes (AOPs)) [9]. Их сущность заключается в жидкофазном цепном окислении органических соединений с помощью активных форм кислорода, обладающих высокой окислительной способностью и относительной безопасностью для окружающей среды.

Особую роль среди AOPs занимают фотокаталитические системы, которые являются быстро развивающимся направлением и одним из самых перспективных в области очистки воды [10–11]. Фотокатализ считается экологически чистым процессом, поскольку при его реализации достигается полная минерализация трудноокисляемых примесей без образования вторичных загрязнителей [12]. Кроме того, фотокатализ не требует применения дополнительных реагентов, процесс деструкции органических соединений протекает на поверхности фотоактивного материала за счёт энергии света. Благодаря уникальным физико-химическим свойствам наибольшее распространение в качестве фотоактивного материала получил диоксид титана (TiO_2), который производится химической промышленностью в виде различных по характеристикам порошков [13]. В то же время для создания энергоэффективной и энергосберегающей

технологии фотокаталитической очистки воды необходима разработка плёночных катализаторов. Обусловлено это тем, что при использовании наноразмерных порошков в качестве катализаторов в жидкофазных процессах требуется их выделение из жидкой среды после завершения процесса, что значительно увеличивает стоимость очистки. При этом создание плёночных фотокатализаторов путём нанесения порошкообразных наночастиц диоксида титана на пористый носитель осложняется его низкой адгезией к поверхности подходящих носителей. Поэтому наиболее целесообразным является формирование пористых покрытий из диоксида титана. Однако из-за того, что поверхность фотокатализаторов активируется за счёт энергии света, необходимо формирование плёнок с определённой пористой структурой, отклонение от которой в ту или иную сторону может привести к снижению эффективности процесса [14].

Наноструктурированные пористые плёнки TiO_2 , получаемые электролитическим методом, идеально подходят для применения в качестве фотоактивных покрытий [15–17]. При определённых условиях электролитического синтеза могут быть получены плёнки, состоящие из высокоупорядоченной матрицы нанотрубок (НТ) TiO_2 . Основным достоинством такого материала является открытая макropористая структура, узкое распределение НТ по размерам и возможность регулировать их размеры (пористость) в широком диапазоне за счёт изменения условий синтеза, что открывает возможность получения материалов с заданными свойствами и функциями. В связи с этим применение плёнок на основе НТ TiO_2 , получаемых анодированием титана, в качестве фотокатализатора деструкции азокрасителей представляется перспективным направлением. В то же время эффективность применения фотокаталитических процессов очистки воды от органических красителей с применением плёночных покрытий из НТ TiO_2 во многом определяется конструкцией используемого реактора, для проектирования которого необходимы сведения о кинетике протекающих процессов.

Настоящая работа посвящена исследованию особенностей кинетики фотокаталитической деструкции органических азокрасителей на поверхности пространственно упорядоченных плёнок из НТ TiO_2 с целью дальнейшего создания высокоэффективной и экологически безопасной технологии очистки воды от органических соединений.

Объекты и методы исследования

Покрyтия из НТ TiO_2 получали методом анодного окисления металлических пластинок титана марки ВТ-1.00 ($1 \times 2 \times 0,03$ см) в потенциостатическом режиме при 60 В и постоянной температуре раствора анодирования 25 °С [18]. В качестве электролита анодирования использовали этиленгликоль, содержащий 4 мас. % H_2O и 0,5 мас. % NH_4F . Процесс формирования покрытия проводили в двухэлектродной ячейке с применением источника постоянного тока Б5.120 («АКИП», Россия) и катода из платиновой фольги размером 1×2 см. Продолжительность анодирования составляла 3 ч. После анодирования образцы промывали этиловым спиртом для удаления остатков электролита и сушили в потоке воздуха. Термическую обработку сформированных покрытий проводили в трубчатой печи Nabertherm R 100/750/13-1 («Nabertherm», Германия) в потоке воздуха (10 мл/мин) при температуре 450 °С в течение 1 ч.

Исследование морфологии и состава полученных покрытий проводили в центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-6510 LV («JEOL», Япония). Анализ кристаллической структуры образцов осуществляли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D8 Advanced (CuK α -излучение, $\lambda = 0,15406$ нм). Идентификацию фаз выполняли с помощью картотеки JCPDS-ICDD.

Особенности кинетики фотокаталитической деструкции азокрасителей исследовали на примере азорубина, обладающего высокой устойчивостью к воздействию света. Фотокатализ проводили в герметичном кварцевом реакторе, в котором пластинка с фотоактивным покрытием фиксировалась вертикально в жидкой среде напротив источника света. Освещение поверхности фотокатализатора осуществляли на установке Xenon Solar Simulator XSS-5XD с интенсивностью светового потока (АМ 1.5) 100 мВт/см². Концентрацию азорубина определяли по оптической плотности на двухлучевом спектрофотометре Cintra 303 («GBC Scientific Equipment», Австралия) по интенсивности максимума поглощения при $\lambda = 517$ нм.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены микрофотографии СЭМ, демонстрирующие морфологию исследуемого покрытия. Покрытия представляют собой плёнки из НТ TiO_2 , которые обладают узким распределением по размерам и высокой степенью гексагональной упорядоченности.

Гексагональное расположение НТ TiO_2 свидетельствует о наличии плотнейшей упаковки частиц, обеспечивающей увеличение поверхности контакта НТ с реагентом в процессе фотокатализа и, соответственно, максимальную активность плёночного покрытия. Кроме того, плотнейшая упаковка НТ способ-

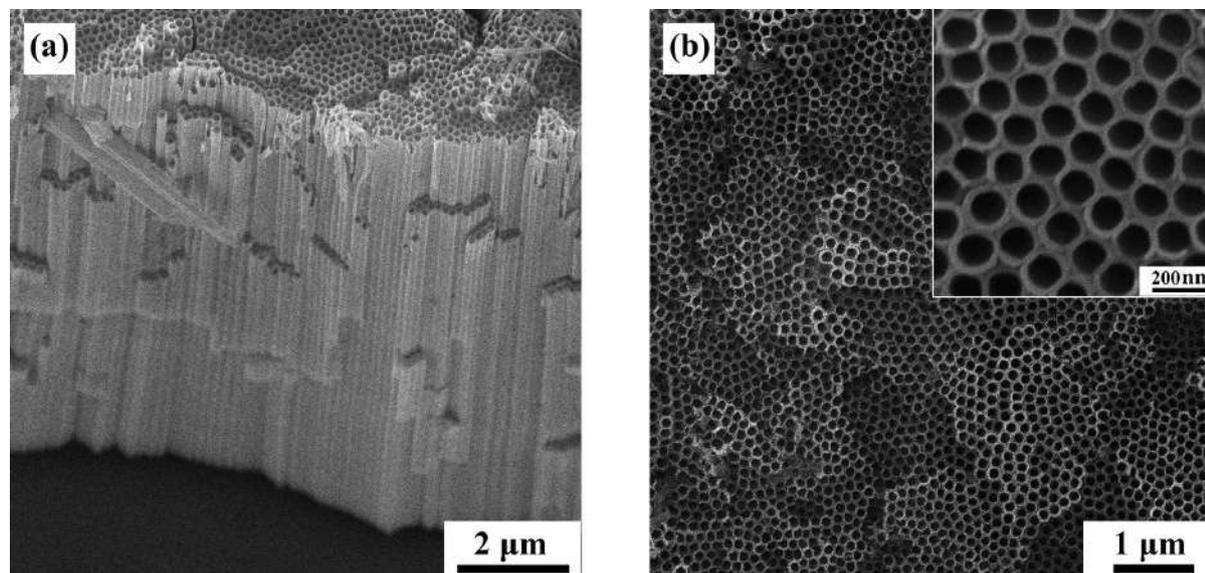


Рис. 1. СЭМ-изображения плёнок TiO_2 : (а) – торец плёнки под углом 25°, (б) – поверхность плёнки при различном увеличении
Fig. 1. SEM images of TiO_2 films: (a) – cross-sectional views at an angle of 25°, (b) – film surface at various magnifications

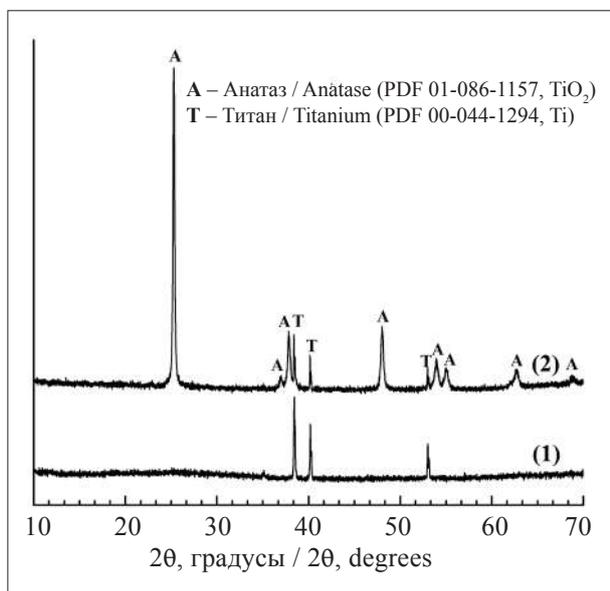


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы плёнки из НТ TiO₂ до (1) и после (2) термообработки при 450 °С на воздухе

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of a TiO₂ NTs film before (1) and after (2) heat treatment at 450 °C in air

ствует повышению механической прочности плёнок, что является обязательным условием применения фотокатализаторов.

Согласно данным СЭМ, полученные плёнки состоят из НТ TiO₂ с внутренним диаметром 115±10 нм, толщиной стенок 10±2 нм и длиной 17,2±1,1 мкм. В плёнке НТ TiO₂ располагаются строго параллельно друг другу и перпендикулярно титановой подложке. Поверхность покрытий имеет открытую пористую структуру, что в совокупности с высокой степенью самоорганизации обеспечивает эффективный диффузионный массоперенос между внутренней рабочей поверхностью НТ TiO₂ и объёмом реакционной среды.

Фотокаталитические свойства TiO₂ во многом определяются и его кристаллической структурой. Известно, что TiO₂ со структурным мотивом анатаза проявляет лучшую фотокаталитическую активность [19]. Кристаллическая структура плёнок TiO₂ была исследована с помощью РФА. На рисунке 2 представлены рентгенограммы полученных покрытий на металлическом титане до и после термической обработки при 450 °С на воздухе.

На дифрактограмме образца покрытия, полученного электролитическим методом, присутствуют только пики, соответствующие исходной подложке – металлическому титану. Отсутствие каких-либо рефлексов, характерных для TiO₂, свидетельствует о рентгеноаморфной структуре сформированной плён-

ки на титановой подложке, что согласуется с литературными данными для аналогичных покрытий [16]. В результате термической обработки наблюдается кристаллизация аморфной структуры оксида титана в кристаллическую фазу TiO₂, соответствующую тетрагональной структуре анатаза. Рассчитанное межплоскостное расстояние по плоскости (100) составило 0,352 нм, что соответствует литературному значению для TiO₂ со структурой анатаза (0,352 нм, PDF 01-086-1157). Параметры кристаллической решётки *a* и *c* составили 0,378 нм и 0,959 нм, что значительно отклоняется от представленных значений в литературе для анатаза (*a* = 0,373 нм, *c* = 0,937 нм). Полученные данные свидетельствуют о наличии дефектов в кристаллической структуре нанотрубчатого покрытия, что может как положительно, так и отрицательно влиять на его фотокаталитические свойства [20].

Обработка результатов РФА (рис. 2) с помощью формулы Шеррера позволила рассчитать значение области когерентного рассеяния (ОКР), которое составило 21,4±3,1 нм, что в два раза больше толщины стенки НТ TiO₂ (10±2 нм), определённой с помощью СЭМ. Столь сильное различие связано с тем, что значение ОКР является усреднённым и состоит из ОКР кристаллитов нанотрубчатого покрытия, в котором внутренний диаметр НТ TiO₂ снижается по мере приближения к металлической основе, и ОКР кристаллитов плотного барьерного слоя TiO₂, образующегося в процессе электролитического окисления между покрытием и металлической основой. Поэтому можно заключить, что полученные плёнки состоят из высокоупорядоченных НТ TiO₂, обладающих наноразмерной поликристаллической структурой анатаза.

В процессе исследования закономерностей фотокаталитической деструкции азорубина значительный вклад в характер получаемых кинетических кривых может вносить адсорбция молекул красителя на поверхности НТ TiO₂ и их фотолиз. На начальном этапе работы было исследовано влияние данных факторов на характер временных зависимостей изменения концентрации азорубина в сравнении с кинетической кривой его фотокаталитической деструкции (рис. 3).

Судя по характеру кривой 1 (рис. 3), облучение водного раствора азорубина светом не приводит к фотолизу его молекул. Высокая устойчивость азорубина к воздействию света доказывает, что этот азокраситель подходит для оценки фотокаталитической активности

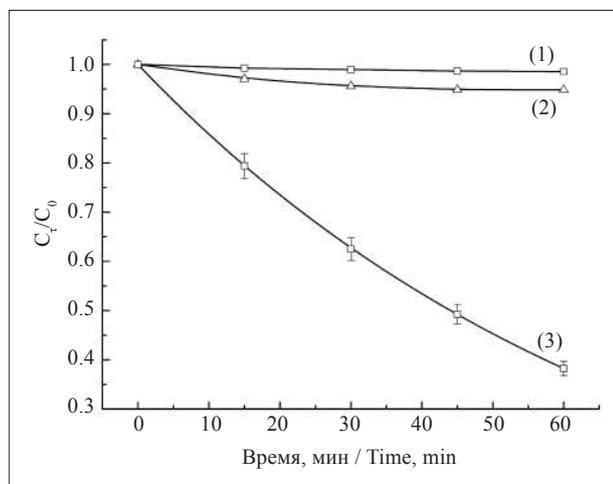


Рис. 3. Зависимость относительной концентрации азорубина от времени и вида процесса: (1) – фотолит (без НТ TiO₂); (2) – темновая реакция (адсорбция) на НТ TiO₂; (3) – фотокатализ на НТ TiO₂.
Fig. 3. Dependence of the relative concentration of azorubine on the time and type of process: (1) – photolysis (without TiO₂ NTs); (2) – dark reaction (adsorption) on TiO₂ NTs; (3) – photocatalysis on TiO₂ NTs

материалов. Характер кривой 2 свидетельствует, что в результате темнового процесса происходит незначительное изменение концентрации азорубина. Наибольшее изменение его концентрации наблюдается в первые 30 мин за счёт адсорбции красителя на поверхности НТ TiO₂. Таким образом, перед началом экспериментов по фотокаталитической деструкции азорубина покрытие из НТ TiO₂ выдерживали

в контакте с раствором красителя в течение 30 мин в темноте для достижения адсорбционно-десорбционного равновесия. Стоит отметить, что кривая 2 показывает изменение концентрации азорубина за счёт его адсорбции на поверхности НТ TiO₂ при отсутствии облучения (темновой процесс). В противном случае природа поверхности НТ TiO₂ существенно меняется за счёт протекающих на ней фотокаталитических процессов. На рисунке 3 также представлена кинетическая кривая 3 фотокаталитического разложения азорубина на поверхности покрытия из НТ TiO₂, которая была получена с предварительным достижением адсорбционно-десорбционного равновесия.

Обработку результатов кинетики процесса фотокаталитической деструкции азорубина проводили с помощью метода начальных скоростей реакции. Для этого при различных начальных концентрациях красителя были получены временные зависимости его остаточного содержания в воде. Затем проведено численное дифференцирование полученных кинетических зависимостей и определены начальные скорости фотокаталитической деструкции азорубина. На рисунке 4 представлена зависимость начальной скорости процесса фотокаталитической деструкции азорубина от его начальной концентрации при облучении фотоактивного покрытия из НТ TiO₂ с геометрической площадью поверхности 2 см².

По мере увеличения концентрации красителя от 1 до 100 ммоль/л наблюдается линей-

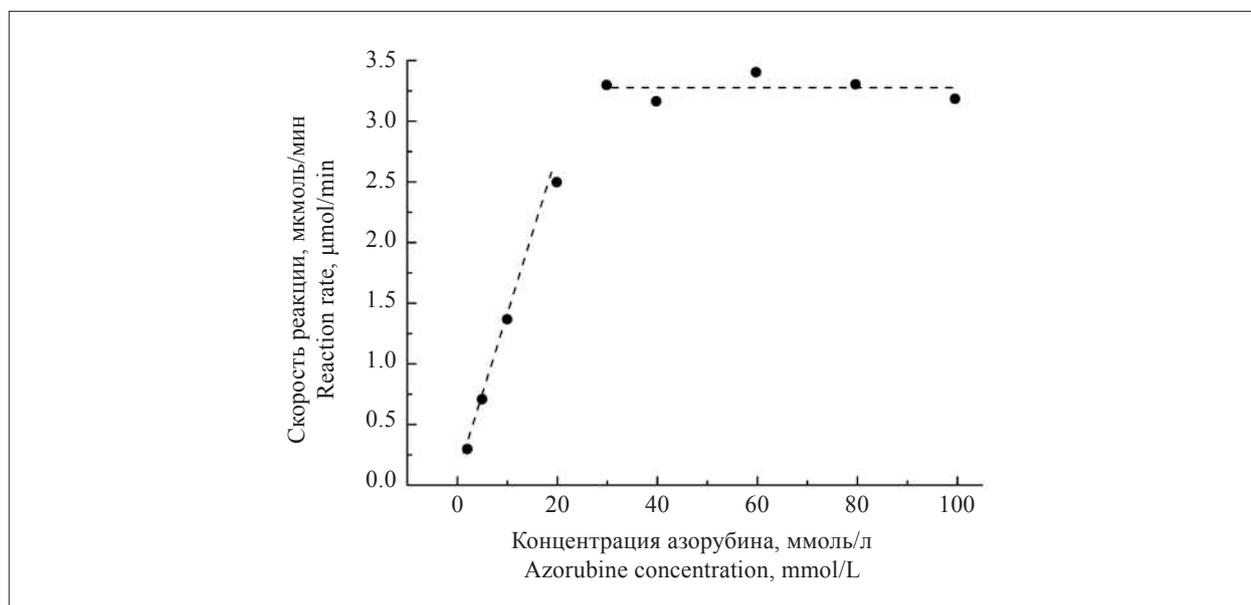


Рис. 4. Зависимость начальной скорости фотокаталитической деструкции азорубина на НТ TiO₂ от его начальной концентрации
Fig. 4. Dependence of the initial rate of photocatalytic degradation of azorubine on TiO₂ NTs on its initial concentration



Рис. 5. Зависимость скорости реакции фотокаталитической деструкции азорубина от геометрической площади покрытий из НТ TiO₂
Fig. 5. Dependence of the reaction rate of photocatalytic destruction of azorubine on the geometric area of TiO₂ NTs coatings

ный рост скорости фотокаталитической деструкции азорубина с последующим выходом на плато. Характер полученной зависимости объясняется тем, что общее количество активных центров на поверхности фотокатализатора является постоянным, но с увеличением содержания азорубина происходит уменьшение доли свободных активных центров. Так, при низких концентрациях красителя из-за существующих диффузионных ограничений на поверхности НТ TiO₂ присутствует большое количество свободных активных центров. С увеличением содержания азорубина от 1 до 20 ммоль/л влияние диффузии снижается, что приводит к увеличению степени заполнения поверхности НТ TiO₂ молекулами красителя и, соответственно, резкому линейному увеличению скорости его фотокаталитической деструкции. При дальнейшем увеличении концентрации азорубина от 30 до 100 ммоль/л происходит насыщение поверхности НТ TiO₂ азорубином и промежуточными продуктами его окисления, что характеризуется отсутствием свободных активных центров и достижением максимальной скорости процесса – $3,3 \pm 0,1$ мкмоль/мин.

Влияние геометрической площади поверхности фотоактивных покрытий на скорость реакции фотокаталитической деструкции азорубина оценивали в интервале 0,5–3,5 см² при начальной концентрации красителя – 40 ммоль/л (рис. 5).

Как видно из рисунка 5, в рассмотренных условиях эксперимента, с увеличением геометрической площади поверхности плёночного

фотокатализатора от 0,5 до 3,5 см² скорость фотокаталитической деструкции азорубина линейно возрастает. Рост скорости реакции связан с появлением дополнительных активных центров, которые положительно влияют на скорость гетерогенного процесса. Узкий диапазон исследования площадей поверхности покрытий связан с конструкцией используемого фотокаталитического реактора, в котором кварцевое окно для освещения фотокатализатора имеет размер 20 × 20 мм.

Процесс полной минерализации азокрасителей является сложным и многостадийным. В результате фотокаталитической деструкции азорубина образуется большое количество промежуточных продуктов, которые могут десорбироваться с поверхности фотокатализатора и стать вторичным источником загрязнений. Исследование формирования побочных продуктов фотокаталитической деструкции азорубина проводили с помощью электронной спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. На рисунке 6 представлены электронные спектры поглощения исходного раствора азорубина и остаточного раствора после фотокатализа в различные временные интервалы.

В исходных спектрах поглощения азорубина наблюдается одна интенсивная полоса поглощения в видимой области при 517 нм, соответствующая электронному переходу в азогруппе, и две интенсивные широкие полосы в УФ-области около 220 и 300 нм, соответствующие электронным переходам в ароматических кольцах красителя. Видно, что в процессе фотокаталитической деструкции в диапазоне от 190 до 700 нм наблюдается пропорциональное уменьшение всех полос поглощения азорубина, что свидетельствует о его полной деструкции. Кроме того, это показывает, что механизм минерализации красителя происходит без десорбции промежуточных органических соединений. Если размеры молекулы красителя существенно больше возможных продуктов её деструкции, то после разрушения молекулы азорубина освобождается часть поверхности фотокатализатора для дальнейшего окисления промежуточных соединений. Подобный механизм деструкции справедлив для систем, в которых коэффициент адсорбции полупродуктов реакции выше, чем для исходного соединения. Представленные данные доказывают, что в отличие от других каталитических методов очистки воды, основанных на процессах типа Фентона [4], фотокатализ позволяет проводить полную минерализацию органических красителей без использования

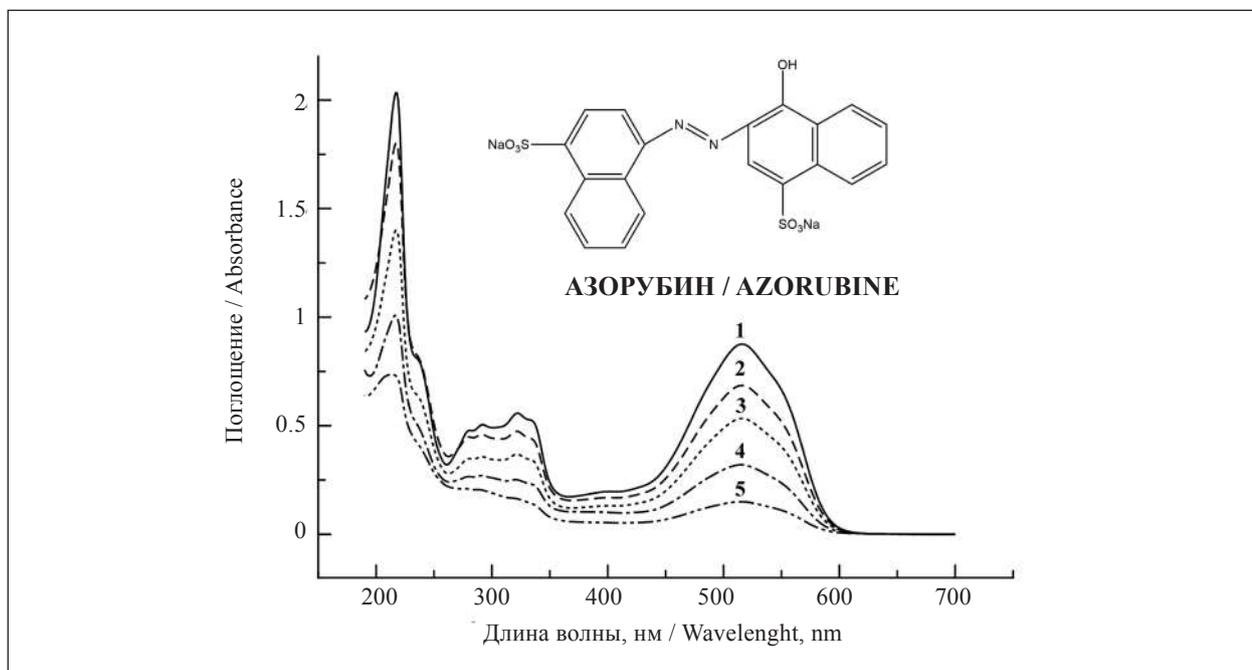


Рис. 6. Электронные спектры поглощения азорубина до и после фотокаталитической деструкции на НТ TiO_2 при различной продолжительности: 1 – исходный раствор азорубина; 2 – 15 мин; 3 – 30 мин; 4 – 60 мин; 5 – 120 мин

Fig. 6. Electronic absorption spectra of azorubine before and after photocatalytic degradation on TiO_2 NTs at different durations: 1 – initial solution of azorubine; 2 – 15 min; 3 – 30 min; 4 – 60 min; 5 – 120 min

дополнительных окислителей. Кроме того, в результате фотокатализа не образуются дополнительные источники загрязнения, как это происходит при сорбционной очистке. В связи с этим, процессы фотокаталитического удаления азокрасителей являются более экологичными и безопасными, чем известные сорбционные методы и деструктивные способы с применением пероксида водорода или озона в качестве окислителей.

Заключение

Исследованы кинетические особенности фотокаталитической деструкции азорубина в водной среде на покрытиях из высокоупорядоченной матрицы НТ TiO_2 . На примере азорубина показано, что механизм фотокаталитической деструкции крупных молекул азокрасителей протекает последовательно без значительной десорбции промежуточных соединений. Установлено, что ключевым фактором, определяющим скорость фотокаталитического процесса, является степень насыщения нанотрубчатого покрытия субстратом, которая, в зависимости от концентрации красителя, определяется интенсивностью массообмена или площадью фотокатализатора. При низких концентрациях азорубина

скорость реакции лимитируется диффузией, а при более высоких концентрациях азорубина определяющей скоростью является фотокаталитическая реакция. Перспектива использования фотокаталитических процессов в качестве молекулярных методов очистки воды открывает возможность осуществлять деструкцию красителей в широких пределах концентраций. В этой связи конструкция фотокаталитического реактора должна учитывать все возможные варианты. Одним из наиболее прогрессивных вариантов применения покрытий из НТ TiO_2 в виде фотокатализатора предлагается использовать микроканальные системы (микрореакторы) [21], обладающие высокой эффективностью массопереноса по сравнению с традиционными реакторами. Использование фотокаталитических микрореакторов с эффективным диаметром каналов менее 1 мм позволит обеспечить интенсивный массоперенос, необходимый при проведении фотокаталитической очистки воды от низких концентраций красителей, и высокую освещённость поверхности фотоактивного слоя при высоких содержаниях красителей, слой которых над поверхностью фотокатализатора активно поглощает свет. Кроме того, микроканальные системы являются весьма гибким технологическим решением и легко масшта-

бируются за счёт увеличения числа микроканалов или их длины, что позволяет достичь необходимой степени очистки при заданной производительности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева в рамках программы «Приоритет-2030» (проект № ВИГ-2022-030).

References

1. Wen Y., Schoups G., van de Giesen N. Organic pollution of rivers: Combined threats of urbanization, livestock farming and global climate change // *Scientific Reports*. 2017. V. 7. P. 1–9. doi: 10.1038/srep43289
2. Troyanskaya A.F., Velyamidova A.V. Persistent organic pollutants in subarctic lakes in the extreme North of European Russia // *Water Quality and Protection: Environmental Aspects*. 2017. V. 44. P. 635–644. doi: 10.1134/S0097807817040170
3. Al-Tohamy R., Ali S.S., Li F., Okasha K.M., Mahmoud Y.A.-G., Elsamahy T., Jiao H., Fu Y., Sun J. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2022. V. 231. P. 1–17. doi: 10.1016/j.ecoenv.2021.113160
4. Kon'kova T.V., Belkina I.S., Stoyanova A.D., Kolesnikov V.A. Catalytic oxidative degradation of the azorubine dye in wastewater // *Theoretical and Applied Ecology*. 2021. No. 4. P. 154–159. doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-154-159
5. Al Reza S., Hasan M., Hossain I., Zubair A. Study of a common azo food dye in mice model: Toxicity reports and its relation to carcinogenicity // *Food Science and Nutrition*. 2019. V. 7. P. 667–677. doi: 10.1002/fsn3.906
6. Barrera H., Cruz-Olivares J., Frontana-Urbe B.A., Gomez-Diaz A., Reyes-Romero P.G. Electro-oxidation – plasma treatment for azo dye carmoisine (acid red 14) in an aqueous solution // *Materials*. 2020. V. 13. No. 6. P. 1–17. doi: 10.3390/ma13061463
7. Solis M., Solis A., Perez H.I., Manjarrez N., Flores M. Microbial decolouration of azo dyes: A review // *Process Biochemistry*. 2012. V. 47. P. 1723–1748. doi: 10.1016/j.procbio.2012.08.014
8. Shah M. Effective treatment systems for azo dye degradation: a joint venture between physico-chemical and microbiological process // *International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation*. 2014. V. 2. No. 5. P. 231–242. doi: 10.12694/ijebb-2-5-4
9. Pandis P.K., Kalogirou C., Kanellou E., Vaitsis C., Savvidou M.G., Sourkouni G., Zorpas A.A., Argirusis C. Key points of advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater, organic pollutants and pharmaceutical waste treatment: a mini review // *Chem Engineering*. 2022. V. 6. No. 8. P. 1–22. doi: 10.3390/chemengineering6010008
10. Wang H., Li X., Zhao X., Li C., Song X., Zhang P., Huo P., Li X. A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies // *Chinese Journal of Catalysis*. 2022. V. 43. No. 2. P. 178–214. doi: 10.1016/S1872-2067(21)63910-4
11. Rueda-Marquez J.J., Levchuk I., Ibanez P.F., Sillanpaa M. A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters // *Journal of Cleaner Production*. 2020. V. 258. P. 1–13. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120694
12. Elami D., Seyyedi K. Removing of carmoisine dye pollutant from contaminated waters by photocatalytic method using a thin film fixed bed reactor // *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2020. V. 55. No. 2. P. 193–208. doi: 10.1080/10934529.2019.1673089
13. Ohno T., Sarukawa K., Tokieda K., Matsumura M. Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases // *Journal of Catalysis*. 2001. V. 203. No. 1. P. 82–86. doi: 10.1006/jcat.2001.3316
14. Mena E., Jose M. de Vidales M., Mesones S., Marugan J. Influence of anodization mode on the morphology and photocatalytic activity of TiO₂-NTs array large size electrodes // *Catalysis Today*. 2018. V. 313. P. 33–39. doi: 10.1016/j.cattod.2017.12.036
15. Tesler A.B., Altomare M., Schmuki P. Morphology and optical properties of highly ordered TiO₂ nanotubes grown in NH₄F/o-H₃PO₄ electrolytes in view of light-harvesting and catalytic applications // *ACS Applied Nano Materials*. 2020. V. 11. No. 3. P. 10646–10658. doi: 10.1021/acsnm.0c01859
16. Das S., Zazpe R., Prikryl J., Knotek P., Krbal M., Sopha H., Podzemna V., Macak J.M. Influence of annealing temperatures on the properties of low aspect-ratio TiO₂ nanotube layers // *Electrochimica Acta*. 2016. V. 213. P. 452–459. doi: 10.1016/j.electacta.2016.07.135
17. Roy P., Berger S., Schmuki P. TiO₂ Nanotubes: synthesis and applications // *Angewandte Chemie*. 2011. V. 50. No. 13. P. 2904–2939. doi: 10.1002/anie.201001374
18. Morozov A.N., Denisenko A.V., Mihaylichenko A.I., Chayka M.Yu. Influence of electrolyte composition on morphology of titanium dioxide films obtained by titanium anodization in a circulated mixing cell // *Nanotechnologies in Russia*. 2019. V. 14. No. 9–10. P. 444–450. doi: 10.1134/S1995078019050100
19. Holm A., Hamandi M., Simonet F., Jouguet B., Dappozze F., Guillard C. Impact of rutile and anatase phase on the photocatalytic decomposition of lactic acid // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019. V. 253. P. 96–104. doi: 10.1016/j.apcatb.2019.04.042
20. Zafar Z., Yi S., Li J., Li C., Zhu Y., Zada A., Yao W., Liu Z., Yue X. Recent development in defects engineered photocatalysts: an overview of the experimental and theoretical strategies // *Energy and Environmental Materials*. 2022. V. 5. No. 1. P. 68–114. doi: 10.1002/eem2.12171
21. Buglioni L., Raymenants F., Slattery A., Zondag S.D.A., Noel T. Technological innovations in photochemistry for organic synthesis: flow chemistry, high-throughput experimentation, scale-up, and photoelectrochemistry // *Chemical Reviews*. 2022. V. 122. No. 2. P. 2752–2906. doi: 10.1021/acs.chemrev.1c00332