

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 661.882.222:661.183.6:54.056

ПОЛУЧЕНИЕ ФОТОАКТИВНЫХ КОМПОЗИТОВ TiO_2 /ЦЕОЛИТ LTA ПО РАСТВОРНОЙ ТЕХНОЛОГИИ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2023 г. Н. Л. Овчинников^а, Н. М. Виноградов^а, Н. Е. Гордина^а, М. Ф. Бутман^а, *

^аИвановский государственный химико-технологический университет,
просп. Шереметьевский, Иваново, 153000 Россия

*e-mail: butman@isuct.ru

Поступила в редакцию 30.06.2022 г.

После доработки 02.04.2023 г.

Принята к публикации 14.04.2023 г.

Впервые с использованием растворной технологии в реакторе под давлением получены композиты оксида титана и цеолита LTA, содержащие в своем составе 50, 70 и 80% TiO_2 . Материалы охарактеризованы методами РФА, ИК-спектроскопии, СЭМ, энергодисперсионного микроанализа, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Адсорбционные и фотокаталитические свойства композитов исследованы на примере модельного красителя родамина Б. Морфология поверхности, текстурные, адсорбционные и фотокаталитические свойства полученных композитов, а также фазовый состав TiO_2 в значительной степени зависят от степени покрытия поверхности цеолита. Для композитов 80% TiO_2 /LTA наблюдалась близкая к 100% степень покрытия и именно для этого состава с размером TiO_2 кристаллитов около 11 нм и соотношением фаз анатаз/рутил около 0.54 установлена наиболее высокая фотокаталитическая активность.

DOI: 10.31857/S0044185623700481, EDN: VSPNDX

ВВЕДЕНИЕ

Среди полупроводниковых материалов диоксид титана является наиболее привлекательным и перспективным фотокатализатором благодаря, прежде всего, сильной окислительной способности, экологичности, химической и биологической инертности, простоте методик синтеза и низкой стоимости [1, 2]. Однако, некоторые недостатки, такие как: низкая адсорбционная способность, высокая склонность к агрегации и трудности утилизации, — накладывают ограничения на его широкое использование [3]. В связи с этим многие исследования были направлены на использование тех или иных матриц для нанесения на них наночастиц TiO_2 [4]. В благоприятном случае носитель выступает в ролях, во-первых, эффективного сорбента поллютантов, во-вторых, промотора фотокаталитического процесса и, в-третьих, ингибитора агрегации кристаллитов TiO_2 [5, 6]. Например, в качестве носителей TiO_2 использовались силикатные минералы [7–10], активированный уголь [4, 11], стекло [12], молекулярные сита [13, 14], графен [15, 16] и др. Для иммобилизации TiO_2 на твердый носитель были разработаны разнообразные методы [4, 17], среди которых наиболее популярным и действенным является золь–гель метод, позволяющий получать нанесенный фотокатализатор в виде диспергирован-

ных наночастиц (до 50 нм) с преобладанием в кристаллитах фазы анатаза [33].

В качестве альтернативы золь–гель методу нами была предложена растворная методика, подразумевающая использование растворов с высокой концентрацией полигидроксокомплексов титана с гидролизным отношением $\text{Ti}^{4+}/\text{OH}^-$, близким к границе состояний раствор–золь, и позволяющая получать высокоэффективные фотокатализаторы на основе TiO_2 как пропиткой пористых биотемплатов [18–20], так и гидротермально активированной интеркаляцией полигидроксокомплексов титана в слоистый алюмосиликат с получением TiO_2 -пилларной структуры [21, 22].

В данной работе впервые предлагается использовать растворную методику при использовании в качестве носителя фотокатализатора цеолита. Ранее композиты TiO_2 /цеолит были получены в работах [23–49]. Обычно к преимуществам цеолитов относят химическую и термическую стабильность, гидрофобность/органофильность, обеспечивающую высокое сродство к углеводородам и ингибирование адсорбции молекул воды (что важно при решении экологических проблем), а также широкий диапазон значений площади поверхности, что является одним из важнейших оснований для их использования в качестве носителей катализаторов [50]. При этом после нанесения оксида титана на цеолит на микроскопическом

уровне наблюдаются покрытия фрактального вида [46], образуются связи Ti—O—Si [37, 47], изменяется удельная площадь поверхности гибридного материала по сравнению с исходным цеолитом в зависимости от его типа как в сторону уменьшения [47], так и увеличения [48], а высокая адсорбционная способность при удалении ароматических соединений сохраняется в течение длительного времени [44]. Происходит благоприятствующий фотодеструкции органических молекул перенос радикалов $\text{OH}^\bullet$ с поверхности TiO_2 на активные центры цеолита [33]. Кроме того, пористая поверхность цеолита предотвращает процессы агломерации частиц оксида титана. Электрон-дырочные пары, образующиеся во время фотовозбуждения TiO_2 , могут эффективно разделяться в сильном электрическом поле, существующем в цеолитовом каркасе, происходит замедление скорости рекомбинации электрон-дырочных пар и, соответственно, повышается фотокаталитический эффект [40, 41]. Однако, известны и скептические точки зрения касательно фотоактивности синтезируемых композитов TiO_2 /цеолит. В частности, высокой фотоактивности могут препятствовать: i) возможное засорение мезопор цеолита наночастицами оксида титана, что затрудняет доступ к активным центрам адсорбции и ii) возникновение дополнительных диффузионных сопротивлений в кинетике сорбции [42].

В отличие от слоистого алюмосиликата ключевым процессом взаимодействия полигидроксокомплексов титана с цеолитовой подложкой ожидается не интеркаляция, свойственная слоистым алюмосиликатам, а образование кристаллитов непосредственно на поверхности. Особенности этого взаимодействия, а также количественное соотношение TiO_2 и цеолита предопределяют текстурные свойства композита, его фазовый состав и, в конечном счете, фотокаталитическую активность.

Целью данной работы является получение композитов TiO_2 /цеолит LTA с различным количественным соотношением фотоактивного материала, наносимого по растворной технологии, и носителя, и исследование их текстурных, сорбционных и фотокаталитических свойств с использованием в качестве модельного вещества органического красителя Родамин Б (RhB).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителя в данном исследовании использовали синтетический низкомолекулярный цеолит LTA (Linde Type A, $[\text{Na}_{12}][\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]$ [51]), полученный из предварительно механоактивированной смеси метакаолина и твердого гидроксид натрия, в соответствии с методикой [52]. Растворы, содержащие поликатионы титана, готовили при комнатной температуре гидролизом хлорида

титана по методике [53]. Для этого к 6 М раствору HCl покапельно добавляли TiCl_4 (Sigma Aldrich) до получения растворов с концентрацией по Ti^{4+} 4.92 М (концентрация растворов 4.92 М являлась верхним пределом золеобразования). Далее растворы разбавлялись медленным добавлением деионизованной воды до получения растворов с остаточной концентрацией по Ti^{4+} 0.56 М и подвергались старению в течение 3 ч при 20°C, в результате чего происходило образование полигидроксокомплексов титана.

В данной работе получены композиты $x\text{TiO}_2$ /LTA трех составов с содержанием оксида титана $x = 50, 70$ и 80% по массе по отношению к цеолиту. Композиты готовились добавлением 1.22 мг цеолита в емкость, содержащую соответственно 30, 70 и 120 мл рабочего раствора, при непрерывном перемешивании. Затем суспензия переносилась в автоклав с фторопластовым вкладышем и помещалась в печь для выдержки при 115°C в течение 5 ч. После гидротермальной обработки раствор центрифугировали и полученный композит высушивали при температуре 95°C в течение 6 ч. Далее проводился обжиг в печи в течение 3 ч при температуре 600°C.

Рентгенофазовый анализ исходного цеолита и композитов $x\text{TiO}_2$ /LTA проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (Bruker-AXS, Германия) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Порометрические измерения проводили методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости Sorbi-MS (ЗАО «МЕТА», Россия). ИК-спектры снимали на ИК-Фурье-спектрофотометре Avatar 360 ESP (Thermo Scientific, США) в диапазоне волновых чисел 400–4000 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} и усреднением 64 сканирований. Исследование морфологии и элементный анализ поверхности образцов были выполнены на сканирующем электронном микроскопе VEGA3 SBH (Tescan, Чехия) с приставкой энергодисперсионной спектроскопии Oxford Instruments NanoAnalysis (Oxford Instruments NanoAnalysis Ltd., Великобритания).

Фотокаталитическую активность полученных композитов оценивали путем изучения скорости деструкции красителя RhB в водном растворе. Источником УФ-излучения служила ртутная лампа высокого давления мощностью 250 Вт с максимумом излучения при 365 нм. Подробное описание фотокаталитического реактора дано в [22]. В каждом эксперименте в раствор красителя RhB объемом 500 мл с концентрацией 10 мг/л добавлялась навеска композита в количестве 0.5 г/л. Реакционная смесь постоянно перемешивалась в течение заданного времени при постоянной температуре 25°C с продувкой воздуха. Измерения кинетики фотодеструкции красителя предшествовал 30-минутный «темный» этап для обеспечения адсорбционного равновесия, после чего

включалась УФ лампа. Через определенные промежутки времени выполняли отбор 1 мл суспензии. Далее раствор красителя отделяли от фотокатализатора путем центрифугирования при 8000 об./мин в течение 15 мин. Количество красителя в растворе после центрифугирования определяли с помощью спектрофотометра UV-Vis U-2001 (Hitachi, Япония), измеряя оптическую плотность на длине волны, соответствующей максимуму спектра поглощения RhB ($\lambda_{\max} = 554$ нм). Предварительное облучение растворов красителя в течение часа в отсутствии фотокатализаторов показало, что значимых деколорирующих изменений за это время не происходит.

Изучение адсорбционного поведения RhB на исходном цеолите и композитах проводили в тех же условиях, что и при исследовании их фотокаталитической активности, но без УФ-излучения и продувки реакционного раствора воздухом. Количество адсорбированного красителя (q_t , мг/г) на образце за время t рассчитывали по уравнению:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}, \quad (1)$$

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа приведены на рис. 1 для цеолита LTA и композитов $x\text{TiO}_2/\text{LTA}$. Дифрактограмма LTA по набору и соотношению пиков является характерной для данной топологии цеолитов [54]. На рентгенограммах композитов имеются только пики, соответствующие двум фазам оксида титана – анатазу и рутилу. То обстоятельство, что пики LTA на рентгенограммах композитов отсутствуют, говорит о полном покрытии поверхности LTA оксидом титана. К такому же выводу, например, приходят авторы [46]. При степенях покрытия, соответствующих массовой доле TiO_2 в композите с цеолитом меньше 20%, пики цеолита регистрировались [42].

Соотношение фаз и размер кристаллитов TiO_2 представлены в табл. 1. Из таблицы видно, что доля

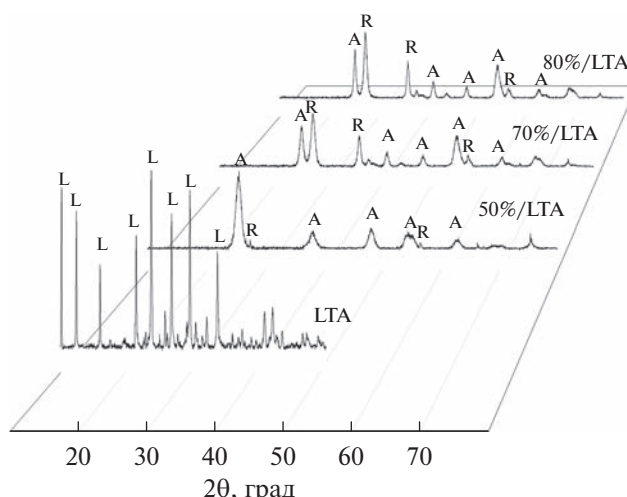


Рис. 1. Рентгенограммы цеолита LTA и композитов $x\text{TiO}_2/\text{LTA}$: L – LTA; A – анатаз; R – рутил.

анатаза уменьшается при увеличении доли TiO_2 в композите. Следует отметить, что проведенные нами ранее гидротермальные синтезы высокоэффективных фотокатализаторов TiO_2 [18, 19] всегда приводили к достаточно высокой доле рутила и именно смесь фаз обеспечивает высокую фотокаталитическую способность [55]. При значительной степени покрытия поверхности цеолита оксидом титана вопрос о влиянии подложки на процесс фазообразования является открытым. Тем не менее, исходя из анализа размера кристаллитов TiO_2 , можно сделать вывод, что такое влияние имеет место. В частности, размер кристаллитов в композите 50% TiO_2/LTA (около 50 нм) оказался на порядок больше, чем в 70% TiO_2/LTA , а для 80% TiO_2/LTA , с увеличением доли TiO_2 , вновь наблюдается увеличение размеров кристаллитов по сравнению с 70% TiO_2/LTA более, чем в два раза.

ИК-спектры LTA и композитов $x\text{TiO}_2/\text{LTA}$ представлены на рис. 2. В спектре цеолита проявляются типичные колебания, характеризующие первичные структурные единицы TO_4 -тетраэдров ($\text{T}-\text{Si}^{4+}$, Al^{3+}) и колебания TO_4 по внешним связям.

В частности, первый тип колебаний соотнесен с полосами в областях $800\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания связей $\text{T}-\text{O}$) и $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$ (деформа-

Таблица 1. Фазовый состав и средний размер TiO_2 кристаллитов в композитах

Образец	Средний размер кристаллитов, нм		Фазовый состав, %	
	анатаз	рутил	анатаз	рутил
50% TiO_2/LTA	51.0	51.3	87.2	12.8
70% TiO_2/LTA	5.3	5.2	37.3	62.7
80% TiO_2/LTA	11.8	11.9	35.2	64.8

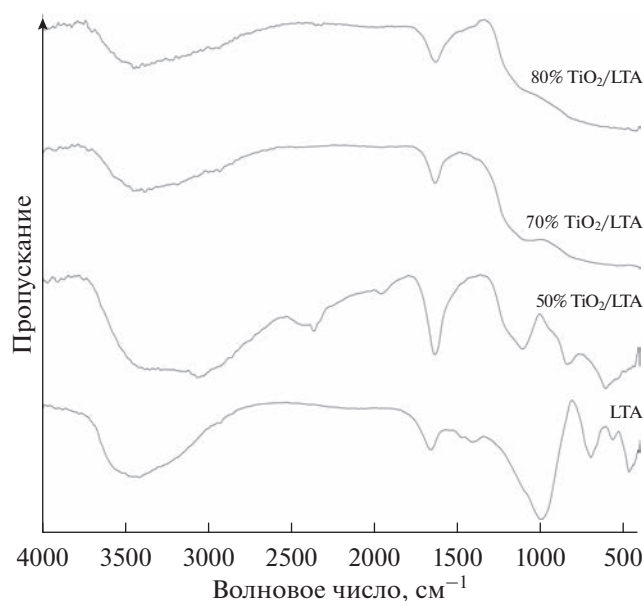


Рис. 2. ИК-спектры цеолита и композитов $x\text{TiO}_2/\text{LTA}$.

ционные колебания связей Т–О). Второму типу колебаний соответствует полоса в области $650\text{--}750\text{ см}^{-1}$. Полоса поглощения в области 1650 см^{-1} обычно относится к деформационным колебаниям молекул воды. Полоса $3400\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ обусловлена ОН-группами.

В ИК-спектрах композитов наиболее значимые изменения происходят в диапазоне $400\text{--}1250\text{ см}^{-1}$. В частности, максимум пика при 1000 см^{-1} LTA смещается ближе к 1100 см^{-1} у композитов $50\%\text{ TiO}_2/\text{LTA}$ и $70\%\text{ TiO}_2/\text{LTA}$, но практически исчезает у $80\%\text{ TiO}_2/\text{LTA}$ благодаря вкладу валентных колебаний связи Ti–O, проявляющей себя в спектре при 1100 см^{-1} . Набор пиков в области $400\text{--}900\text{ см}^{-1}$, наблюдающихся в спектре LTA, последовательно вырождается в широкую интенсивную полосу поглощения при переходе в ряду $50\%\text{ TiO}_2/\text{LTA}$, $70\%\text{ TiO}_2/\text{LTA}$, $80\%\text{ TiO}_2/\text{LTA}$. Это связано с тем, что в данном диапазоне активны деформационные колебания связей Ti–O–Ti, Ti–O–Si и Ti–O–Al (в дополнение к связям Si–O–Si и Al–O–Si), которые усиливают доминирование в спектре с увеличением доли TiO_2 .

Таблица 2. Результаты порометрических измерений

Образец	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{общ}}, \text{ см}^3/\text{г}$
LTA	11.6 ± 1.3	0.025
$50\%\text{ TiO}_2/\text{LTA}$	112.9 ± 6.1	0.163
$70\%\text{ TiO}_2/\text{LTA}$	64.8 ± 3.0	0.104
$80\%\text{ TiO}_2/\text{LTA}$	47.5 ± 1.6	0.058

Результаты порометрических измерений (удельная площадь поверхности ($S_{\text{уд}}$) по ВЕТ и суммарный объем пор ($V_{\text{общ}}$) по ВЖН) представлены в табл. 2.

Величина $S_{\text{уд}}$ цеолита LTA является типично низкой для натриевой формы и соответствует диапазону, приводимому в литературе: $7\text{--}15\text{ м}^2/\text{г}$ [56]. Из таблицы видно, что и $S_{\text{уд}}$ и $V_{\text{общ}}$ у композитов существенно выше, чем у исходного LTA; причем, эти величины максимальны для композита $50\%\text{ TiO}_2/\text{LTA}$ и последовательно снижаются с увеличением массовой доли TiO_2 в композите, приближаясь к типичным величинам для коммерческих фотокатализаторов на основе TiO_2 [57]. Этот результат находится в соответствии с вышеприведенными выводами из анализа ИК-спектров и рентгенофазового анализа и также свидетельствует о том, что высокая доля оксида титана в композите приводит к практически полному покрытию поверхности цеолита.

Визуально существенное различие в морфологии поверхности композитов можно оценить по изображениям СЭМ, представленным на рис. 3. На поверхности композита $50\%\text{ TiO}_2/\text{LTA}$ (рис. 3а) наблюдаются одиночные и сочлененные гексагоны. Можно предположить, что каркас цеолита LTA, как нуклеационный темплат, состоящий из содалитовых ячеек, задает форму растущих кристаллитов оксида титана. При увеличении доли TiO_2 в композите рельеф поверхности изменяется от рыхлой агломерации кристаллитов ($70\%\text{ TiO}_2/\text{LTA}$, рис. 3б) к их более плотной упаковке ($80\%\text{ TiO}_2/\text{LTA}$, рис. 3в).

Данные по элементному анализу поверхности приведены в табл. 3. Из таблицы видно, что доля титана последовательно возрастает в композитах при увеличении в них доли TiO_2 , а доля элементов, входящих в состав LTA (Na, Al, Si), уменьшается. Для композита $80\%\text{ TiO}_2/\text{LTA}$, в котором, как следует из вышеприведенного обсуждения, наблюдается практически полное покрытие поверхности носителя оксидом титана, доля цеолитных элементов близка к нулевым значениям.

Результаты измерений адсорбции модельного красителя RhB (рис. 4) находятся в согласии с результатами порометрических измерений исследуемых образцов (табл. 2). Максимальная адсорбция наблюдается у композита $50\%\text{ TiO}_2/\text{LTA}$ и последовательно снижается в ряду $70\%\text{ TiO}_2/\text{LTA}$, $80\%\text{ TiO}_2/\text{LTA}$, LTA. Адсорбция очень хорошо описывается кинетической моделью адсорбции псевдопервого порядка:

$$Q_t = Q_e(1 - \exp^{-k_1 t}). \quad (2)$$

Параметры Q_e и k_1 вместе с R^2 -фактором приведены в табл. 4.

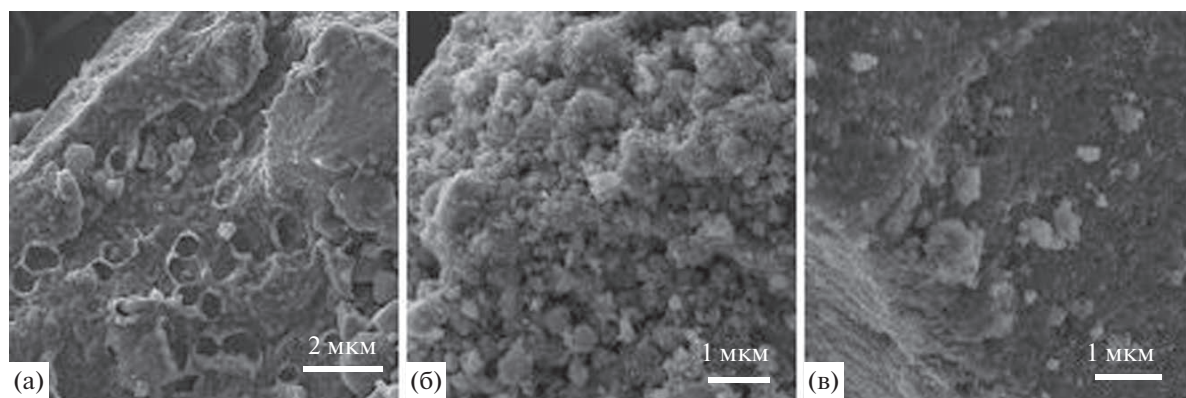


Рис. 3. СЭМ изображения композитов: 50% TiO_2/LTA (а), 70% TiO_2/LTA (б), 80% TiO_2/LTA (в).

Кинетические кривые фотодеструкции RhB полученными композитами представлены на рис. 5. Аппроксимация результатов известными кинетическими моделями (первого, второго и псевдo-второго порядков, а также параболической диффузии [46]) показала, что по величине R^2 -фактора наиболее адекватной является модель псевдo-второго порядка:

$$\frac{t}{C_t} = \frac{t}{C_0} - \frac{1}{kC_0^2}. \quad (3)$$

Параметры уравнения (3) которого приведены в табл. 4.

Как видно из рис. 5, скорость обесцвечивания существенно нарастает по мере увеличения доли оксида титана в составе композита. Однако, при исходной концентрации красителя 10 мг/л полного обесцвечивания раствора не происходит ни в одном из случаев. Максимальное разложение RhB для композита 80% TiO_2/LTA составляет 93%. Для данного композита нами дополнительно был выполнен эксперимент с вдвое меньшей концентрацией — 5 мг/л (рис. 5), что обеспечило 100%-ую фотодеструкцию красителя в течение 45 мин.

С другой стороны, это измерение позволило нам провести адекватное сравнение фотоактивности нашего фотокатализатора с аналогичным композитом — $\text{TiO}_2/\text{цеолит}$ [44], который авторы по его эффективности оценили как “превосходный”. При идентичности всех параметров и условий наших измерений и работы [44], включая мощность УФ-лампы, результат авторов [44] оказался менее впечатляющим: полное обесцвечивание красителя RhB происходило за значительно большее время — 80 мин. Кроме того, наши данные по деструкции RhB сопоставимы с результатом работы [23], хотя данные авторы провели оценку каталитической активности синтезиро-

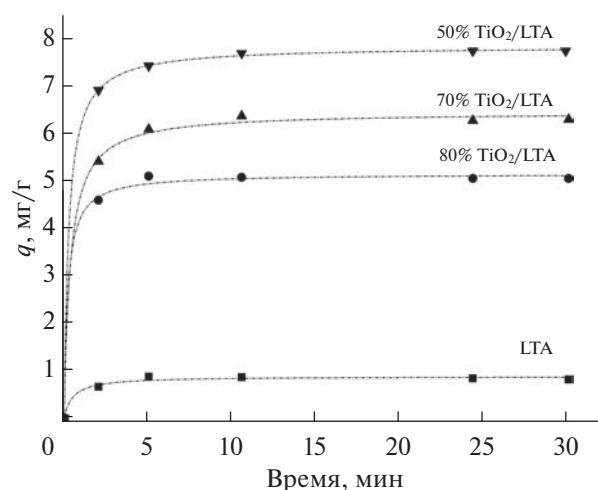


Рис. 4. Кинетические кривые адсорбции красителя RhB образцами цеолита и композитов $x\text{TiO}_2/\text{LTA}$.

ванного композита лишь по единственному замеру без достижения полного разложения красителя и, кроме того, использовали более мощную УФ лампу.

Из обсуждения результатов следует, что фотоактивность полученных нами композитов определяется конкуренцией совокупности факторов.

Таблица 3. Элементный анализ поверхности

Образец	Элемент, мас. %				
	O	Na	Al	Si	Ti
LTA	57.89	13.06	15.57	13.31	0.18
50% TiO_2/LTA	59.51	5.60	6.09	4.3	24.50
70% TiO_2/LTA	61.46	2.91	3.57	3.01	29.05
80% TiO_2/LTA	56.00	0.60	0.73	0.74	41.93

Таблица 4. Параметры уравнений кинетических моделей адсорбции и фотодеструкции RhB

	LTA	50% TiO ₂ /LTA	70% TiO ₂ /LTA	80% TiO ₂ /LTA
Уравнение (2)				
Q_e , мг г ⁻¹	0.850	7.650	6.264	5.061
k_1 , мин ⁻¹	0.755	1.122	0.956	1.154
R^2	0.993	0.999	0.999	1.000
Уравнение (3)				
k		0.1010	0.0602	0.0145*
R^2		0.9568	0.9800	0.9555*
k				0.1506**
R^2				0.9552**

Примечание: * концентрация RhB 10 мг/л; ** 5 мг/л.

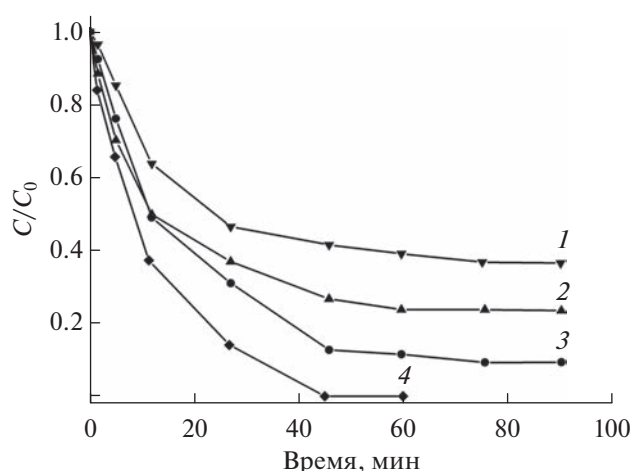


Рис. 5. Фотокаталитическая деструкция красителя RhB: 1 — 50%TiO₂/LTA, 2 — 70% TiO₂/LTA, 3 — 80% TiO₂/LTA (C_{RhB} = 10 мг/л), 4 — 80% TiO₂/LTA (C_{RhB} = 5 мг/л).

Ни наибольшая удельная площадь поверхности, ни значительная доля анатаза не позволили композиту 50% TiO₂/LTA продемонстрировать высокую фотоактивность. С другой стороны, очень важную роль в фотокатализе и, в частности, для скорости рекомбинации электрон-дырочных пар играет размер кристаллитов [55]. По-видимому, с этой точки зрения размер кристаллитов у наиболее эффективного фотокатализатора 80% TiO₂/LTA является благоприятствующим фактором в дополнение к почти 100%-му покрытию поверхности цеолита оксидом титана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе впервые использована растворная методика получения фотоактивных композитов на основе оксида титана с использованием в качестве носителя цеолита LTA. Полученные результаты являются еще одним подтверждением

эффективности данной методики при получении фотоактивных материалов. Морфология поверхности, текстурные и фотокаталитические свойства полученных композитов в значительной степени зависят от степени покрытия поверхности цеолита. Для композитов 80% TiO₂/LTA наблюдалась близкая к 100% степень покрытия и именно для этого состава установлена наиболее высокая фотокаталитическая способность. Интересно, что в этом случае гидротермальная активация нуклеации TiO₂ на поверхности цеолита способствовала формированию его фазового состава, включающего примерно 35% анатаза и 65% рутила, тогда как для композита 50% TiO₂/LTA, имеющего сравнительно низкую фотоактивность, формировалась преимущественно фаза анатаза.

В заключение следует отметить, что, несмотря на высокую активность полученного нами композитного фотокатализатора в сравнении с другими аналогичными композитами, а также исходя из известных литературных данных, фотоактивные TiO₂-композиты на основе цеолитов существенно уступают композитам на основе слоистых алюмосиликатов, в частности, монтмориллонита в его TiO₂-пилларной модификации [21]. Причиной этого является, главным образом, формирование фотоактивного слоя не только на внешней поверхности носителя, но и во внутреннем, межслоевом пространстве в виде ансамбля неагломерированных наночастиц. Тем не менее, представляет интерес развитие растворной технологии в отношении других типов цеолитов, прежде всего, с большой удельной площадью поверхности и размером пор.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nakata K., Fujishima A. // J. Photochem. Photobiol., C. 2012. V. 13. P. 169–189.
2. Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M. et al. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 9919.
3. Dong H., Zeng G., Tang L. et al. // Water Res. 2015. V. 79. P. 128.
4. Shan A.Y., Ghazi T.I.M., Rashid S.A. // Appl. Catal., A. 2010. V. 389. P. 1.
5. Zhang W., Zou L., Wang L. // Appl. Catal., A. 2009. V. 371. P. 1.
6. Wang B., Zhang G., Sun Z., Zheng S. // Powder Technol. 2014. V. 262. P. 1.
7. Sun Z., Bai C., Zheng S. et al. // Appl. Catal., A. 2013. V. 458. P. 103.
8. Bahranowski K., Gawel A., Klimek A. et al. // Appl. Clay Sci. 2017. V. 140. P. 75.
9. Tokarčíková M., Tokarský J., Čabanová K. et al. // Compos. B: Eng. 2014. V. 67. P. 262.
10. Sun Z., Li C., Yao G., Zheng S. // Mater. Des. 2016. V. 94. P. 403.
11. Martins A.C., Cazetta A.L., Pezoti O. et al. // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 4411.
12. Bouarioua A., Zerdaoui M. // J. Environ. Chem. Eng. 2017. V. 5. P. 1565.
13. Malakootian M., Pourshaban-Mazandarani M., Hos-saini H., Ehrampoush M.H. // Process Saf. Environ. Prot. 2016. V. 104. P. 334.
14. Huang J., Wang X., Hou Y. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2008. V. 110. P. 543.
15. Hamandi M., Berhault G., Guillard C., Kochkar H. // Appl. Catal., B. 2017. V. 209. P. 203.
16. Sohail M., Xue H., Jiao Q. et al. // Mater. Res. Bull. 2017. V. 90. P. 125.
17. Andronic L., Duta A. // Thin Solid Films. 2007. V. 515. P. 6294.
18. Kochkina N.E., Agafonov A.A., Vinogradov A.V. et al. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2017. V. 5. P. 5148.
19. Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Zinenko N.V. et al. // Catalysts. 2020. V. 10. P. 541.
20. Butman M.F., Kochkina N.E., Ovchinnikov N.L., Krämer K.W. // Molecules. 2021. V. 26(11). P. 3399.
21. Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Karasev N.S. et al. // Beilstein J. Nanotechnol. 2018. V. 9. P. 364.
22. Butman M.F., Gushchin A.A., Ovchinnikov N.L. et al. // Catalysts. 2020. V. 10. P. 359.
23. Zhang G., Song A., Duan Y., Zheng S. // Microporous Mesoporous Mater. 2018. V. 255. P. 61.
24. Takeuchi M., Hidaka M., Anpo M. // J. Hazard. Mater. 2012. V. 237–238. P. 133.
25. Liu S., Lim M., Amal R. // Chem. Eng. Sci. 2014. V. 105. P. 46.
26. Guesh K., Mayoral Á., Márquez-Álvarez C. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2016. V. 225. P. 88.
27. Jansson I., Suárez S., García-García F.J., Sánchez B. // Appl. Catal., B. 2015. V. 178. P. 100.
28. Sun Q., Hu X., Zheng S. et al. // Powder Technol. 2015. V. 274. P. 88.
29. Gomez S., Marchena C.L., Pizzio L., Pierella L. // J. Hazard Mater. 2013. V. 258–259. P. 19.
30. Shankar M.V., Anandan S., Venkatachalam N. et al. // Chemosphere. 2006. V. 63(6). P. 1014.
31. Tehubijuluw H., Subagyo R., Yulita M.F. et al. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2021. V. 28. P. 37354.
32. Kamegawa T., Kido R., Yamahana D., Yamashita H. // Microporous and Mesoporous Mater. 2013. V. 165. P. 142.
33. Liu X., Liu Y., Lu S. et al. // Chem. Eng. J. 2018. V. 350. P. 131.
34. Al-Harbi L.M., Kosa S.A., Abd El Maksod I.H., Hegazy E.Z. // J. Nanomater. 2015. V. 2015. Article ID 565849.
35. Lv Z., Tao Y., Zhang W. // Mech. and Catal. 2021. V. 133. P. 531.
36. Rahman A., Nurjayadi M., Wartilah R. et al. // Int. J. Technol. 2018. V. 6. P. 1159.
37. Li F., Jiang Y., Yu L. et al. // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 252. P. 1410.
38. Chen H., Matsumoto A., Nishimiya N., Tsutsumi K. // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 1999. V. 157. P. 295.
39. Kuwahara Y., Aoyama J., Miyakubo K. et al. // J. Catal. 2012. V. 285. P. 223.
40. Fukugaichi S., Henmi T., Matsue N. // Catal. Lett. 2013. V. 143. P. 1255.
41. Li Y., Li S.G., Wang J. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 88. P. 2471.
42. Diban N., Pacuła A., Kumakiri I. et al. // Catalysts. 2021. V. 11. P. 1367.
43. Zheng H., Shi J., Hu B.Z. et al. // Key Eng. Mater. 2007. V. 334–335. P. 1029.
44. Alakhras F., Alhajri E., Haounati R. et al. // Surf. Interfaces. 2020. V. 20. P. 100611.
45. Nagarjuna R., Roy S., Ganesan R. // Microporous and Mesoporous Mater. 2015. V. 211. P. 1.
46. Badvi K., Javanbakhshi V. // J. Clean. Prod. 2021. V. 280. P. 124518.
47. Subagyo R., Tehubijuluw H., Utomo W.P. et al. // Arab. J. Chem. 2022. V. 15. P. 103754.
48. Znad H., Abbas K., Hena S., Awual Md.R. // J. Environ. Chem. Eng. 2018. V. 6. P. 218.
49. Mahalakshmi M., Vishnu Priya S., Arabindoo B. et al. // J. Hazard. Mater. 2009. V. 161(1). P. 336.
50. Rathi A., Barman S., Basu S., Arya R.K. // Chemosphere. 2022. V. 288. P. 132609.
51. Baerlocher Ch., McCusker L.B., Olson D.H. Atlas of Zeolite Framework Types, 6th ed. / Elsevier Science: Amsterdam, 2007. P. 404.
52. Гордина Н.Е., Прокофьев В.Ю., Борисова Т.Н., Елизарова А.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. Вып. 7. С. 99.
53. Bernier A., Admaiai L.F., Grange P. // Appl. Catal. 1991. V. 77. P. 269.
54. García-Soto A.R., Rodríguez-Niño G., Trujillo C.A. // Ing. e Investig. 2013. V. 33. P. 22.
55. Moma J., Baloyi J. Modified Titanium Dioxide for Photocatalytic Applications. In: Khan, S.B., Akhtar, K., editors. Photocatalysts – Applications and Attributes [Internet]. London: IntechOpen; 2018 [cited 2022 Jun 20]. Available from: <https://www.intechopen.com/chapters/62303>
<https://doi.org/10.5772/intechopen.79374>
56. da Silva Filho S.H., Vinaches P., Silva H.L.G. et al. // SN Appl. Sci. 2020. V. 2. P. 344.
57. Bouzakher-Ghomrasni N., Tache O., Leroy J. et al. Dimensional measurement of TiO₂ (Nano) particles by SAXS and SEM in powder form. Talanta, Elsevier, 2021. In press, 234, P.122619.