

УДК 542.128.13

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА, ОСАЖДЕННОГО НА МИКРОСФЕРАХ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

© 2011 г. А. Н. Мурашкевич*, О. А. Алисиенок, И. М. Жарский

Белорусский государственный технологический университет, Минск

*E-mail: man@bstu.unibel.by

Поступила в редакцию 23.12.2010 г.

Описан синтез композита “ядро SiO_2 —оболочка TiO_2 ” с использованием золей диоксида титана и суспензий моносферического диоксида кремния. Показано, что основными факторами, обеспечивающими формирование композита заданной морфологии, являются размеры и заряд частиц золя диоксида титана (10–45 нм) и “ядра” диоксида кремния (300–700 нм), величины pH суспензий исходных компонентов и получаемого композита, соотношение и способ смешения кремний- и титаносодержащих компонентов. Композиты “ядро SiO_2 —оболочка TiO_2 ” проявляют высокую фотокаталитическую активность в процессе разложения красителя Родамин FL-ВМ (константа скорости $k = 0.0813 \text{ мин}^{-1}$), значительно превышающую активность TiO_2 в виде осажденного порошка ($k = 0.0022 \text{ мин}^{-1}$). Активность композита определяется температурой прокаливания (700–800°C), содержанием каталитически активного и доступного компонента (TiO_2) и наличием модификатора (P_2O_5).

Фотокаталитические процессы вызывают в последнее время все больший интерес благодаря возможности решения с их помощью ряда проблем, таких как разложение вредных и окрашенных органических соединений в растворах и газах [1–6], бактериологическая очистка [7], создание сенсоров и устройств нанофотоники [8, 9], интенсификация процессов органического синтеза [10–13] и получения водорода [14, 15]. Наиболее часто в качестве фотокатализатора используют диоксид титана, что связано с его высокой фотокаталитической активностью, химической стабильностью, низкой стоимостью и отсутствием токсичности [16–19]. Однако практическая реализация фотокаталитических процессов с использованием индивидуального диоксида титана осложнена, поскольку при повышенных температурах он претерпевает фазовые превращения, сопровождаемые изменением дисперсности, а применение высокодисперсного диоксида титана, в частности, в виде гидрозоля, в реальных процессах ограничено из-за трудности отделения наноразмерных частиц катализатора от субстрата. Для решения этих проблем предпринимаются многочисленные попытки закрепления диоксида титана на поверхности различных носителей, таких как стеклянные сферы и волокно [20, 21] или цеолиты [22]. Важное значение имеет сохранение в таких композиционных материалах высокой каталитической активности диоксида титана и возможность проявления квантово-размерных эффектов, а также правильный выбор носителя.

Среди двойных оксидных каталитических систем большой интерес представляют нанооксиды кремния и титана и композиционные материалы на их основе, для которых характерно разнообразие структурных и морфологических разновидностей — аэро-, ксеро- и коагелей, соосажденных порошков, мезоструктурированных субстанций, структур типа “ядро—оболочка”, нанотрубок и некоторых других родственных наноструктур [23–26]. Так как гетерогенные каталитические реакции протекают на поверхности катализатора, композиты со структурой “ядро—оболочка”, могут иметь некоторые преимущества по сравнению с соосажденными композитами. К числу таких преимуществ относятся:

- более широкая возможность регулирования структурно-адсорбционных характеристик материала благодаря автономному формированию “ядра” и “оболочки” [27–29];
- возможность регулирования процесса кристаллизации титаносодержащего компонента;
- возможность влиять на стоимость катализатора путем изменения соотношения компонентов;
- возможность получения монодисперсных образцов заданного размера, что особенно важно при использовании их в качестве прекурсоров фотонных кристаллов, а при осуществлении гетерогенно-каталитических процессов облегчает отделение катализатора от субстрата с целью его повторного применения [30–33].

Использование в качестве “ядра” диоксида кремния, морфологические, структурно-адсорбционные и поверхностные свойства которого

можно сравнительно легко изменять в зависимости от условий синтеза и природы исходных компонентов, позволяет получать химически устойчивые, нетоксичные фотокатализаторы с заданными свойствами.

Цель данной работы — изучение влияния свойств исходных реагентов, а именно диоксида кремния, выполняющего функции “ядра”, и золя TiO_2 , а также условий синтеза (соотношение компонентов в композите, pH дисперсионной среды на всех этапах синтеза, температура прокаливания) на физико-химические и фотокаталитические свойства наноразмерного диоксида титана, осажденного на микросферах диоксида кремния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Микросферический диоксид кремния, используемый в качестве “ядра”, получали осаждением его из водных растворов натриевого жидкого стекла ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2.4$) растворами карбоната или ацетата аммония с аммиаком, а также из водно-спиртовых растворов тетраэтоксисилана (ТЭОС) модифицированным методом Штобера с использованием додециламина в качестве темплата. Варьирование начальных условий синтеза и применение структурообразователя позволило изменять удельную поверхность “ядра” в пределах от 180 до 700 $\text{м}^2/\text{г}$ и регулировать размер частиц (300–700 нм) [34].

Для получения золя TiO_2 диоксид титана предварительно осаждали карбонатом аммония из раствора тетрахлорида титана с pH до 6.0 в условиях интенсивного перемешивания, затем осадок отфильтровывали, промывали до отрицательной реакции на ионы хлора, после чего осуществляли пептизацию в присутствии азотной кислоты ($\text{H}/\text{Ti} = 0.2\text{--}0.8$, содержание TiO_2 от 1.5 до 6 мас. %) [35].

Формирование композита заданной морфологии происходит в основном благодаря электростатическому взаимодействию частиц, имеющих противоположные заряды и отличающихся размерами. Частицы золя TiO_2 размером 10–45 нм, имеющие в области pH < 6 положительный заряд, притягиваются к большим (300–700 нм) отрицательно заряженным частицам диоксида кремния, образуя на них оболочку. Осаждение наноразмерного диоксида титана на микросферах диоксида кремния протекает преимущественно в режиме гетероадагуляции. Золь диоксида титана вводили в суспензию диоксида кремния (pH 1.0–1.5) и при интенсивном перемешивании добавляли гидроксид аммония до достижения в дисперсионной среде pH 3–5, после чего полученный осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до нейтрального pH, сушили при 120°C и подвер-

гали термообработке при температурах от 300 до 1000°C.

С целью модифицирования композита в него в процессе синтеза вводили азотсодержащие компоненты (мочевину, тиомочевину или диэтиламин). Модифицирующий водный раствор фосфорной кислоты (0.5–5 мас. % в пересчете на P_2O_5) добавляли к образцам перед термообработкой.

Исследование материалов

Содержание TiO_2 в образцах измеряли фотоколориметрическим методом [36]. Структурно-сорбционные характеристики определяли методом адсорбционной гравиметрии, используя в качестве адсорбатов азот и фенол в виде раствора в *n*-гептане. Удельную поверхность “оболочки” TiO_2 в композите оценивали, пользуясь правилом аддитивности, с учетом удельной поверхности “ядра” и композита. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-3 (излучение CuK_α , Ni-фильтр) при комнатной температуре в диапазоне углов 2θ от 11 до 70° со скоростью сканирования 2 град/мин. Количество титансодержащего компонента в кристаллическом виде после термообработки определяли методом кислотного растворения, основанным на различной растворимости кристаллического и аморфного TiO_2 в растворах серной кислоты [37]. Образцы композита помещали в 1 М раствор серной кислоты и выдерживали в течение 12 ч. В фильтрате фотоколориметрическим методом определяли содержание диоксида титана, перешедшего в раствор.

Морфологию частиц диоксида кремния и композитов исследовали на растровом электронном микроскопе JEOL JSM–5610 LV. Чтобы определить положение изоэлектрической точки (ИЭТ) методом макроэлектрофореза без использования фонового электролита, измеряли электрокинетический потенциал при различных значениях pH суспензий образцов. Электроповерхностные характеристики были использованы как инструмент для оценки морфологии получаемого композита. Близость электроповерхностных свойств композита “ядро SiO_2 –оболочка TiO_2 ” и диоксида титана (в ИЭТ pH 6) позволяла обнаруживать существование композита заданной морфологии и определять степень экранирования ядра диоксида кремния оболочкой диоксида титана.

Определение фотокаталитической активности

Фотокаталитическую активность образцов оценивали в реакции разложения красителя Родамина FL-ВМ под действием УФ-излучения, не вдаваясь в детальное рассмотрение промежуточных продуктов деградации. В опытах использовали промышленный краситель без дополнительной очистки.

Таблица 1. Влияние условий синтеза на основные свойства композита “ядро SiO₂—оболочка TiO₂”

№ опы- та	Условия синтеза ^а						Свойства композита			
	Содержание TiO ₂ в смеси с HNO ₃ , мас. %	<i>d</i> _{TiO₂} , нм	рН золя TiO ₂	<i>S</i> _{уд} SiO ₂ , м ² /г	рН сус- пензии SiO ₂	рН оса- ждения	рН в ИЭТ	Содержа- ние TiO ₂ , %	<i>S</i> _{уд} ^б , м ² /г	
									композит	оболочка
Влияние дисперсности золя TiO ₂										
1	3	10	0.8	197	1.5	4.0	4.8	26.5	266 (377 ^в)	457
2		24	0.7		1.8	3.5	3.8	29.6	262	364
3		42	0.8		1.5	4.0	3.5	29.9	275	458
Влияние рН осаждения										
4	1.5	13	1.2	182	1.5	3.0	5.2	26.2	191	216
5			1.2		1.5	3.7	3.8	28.3	223	327
6			1.2		1.5	4.2	4.6	27.4	204	262
7			1.2		1.5	5.6	5.9	27.8	242	398
Влияние содержания TiO ₂										
8	3	12	0.9	189	1.5	4.5	4.3	8.2	119	—
9			0.8		1.5	4.4	5.4	18.4	165	59
10			0.9		1.5	4.8	4.8	25.4	220	311
11			0.8		1.5	4.5	5.3	32.8	185	177
12			0.7		1.5	4.8	3.7	44.6	192	196
Влияние структурно-сорбционных свойств ядра										
13	1.5	12	0.9	182	1.5	4.7	4.8	25.4	220	311
14			1.0	268	0.7	4.8	4.8	29.6	366	711
15			0.8	677 ^г	1.5	4.7	4.8	22.1	445 (503 ^в)	—

^а Условия синтеза см. в Экспериментальной части. Отношение Н/Тi на последнем этапе приготовления золя TiO₂ равно 0.8.

^б Удельную поверхность определяли по адсорбции фенола из раствора в *n*-гептане.

^в Удельная поверхность, измеренная по адсорбции азота.

^г Цифра относится к “ядру” SiO₂, полученному модифицированным методом Штобера.

Источником УФ-излучения служила ртутная лампа сверхвысокого давления ДРШ 250–3. Исходная концентрация красителя составляла 10^{–5} моль/л, а концентрация фотокатализатора – 10^{–3} мас. %. Фотокаталитическую активность оценивали по уменьшению концентрации красителя в ходе процесса, измеряя на фотоколориметре КФК-3 при длине волны 566 нм, соответствующей максимуму поглощения красителя, коэффициент поглощения в периодически отбираемых пробах после отделения катализатора. Константы скорости рассчитывали в предположении, что реакция разложения красителя имеет первый порядок. Это предположение подтверждается достаточным количеством экспериментальных данных по разложению органических красителей, в том числе и Родамина, в присутствии облучаемого диоксида титана [30, 38, 39].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Мы попытались проследить, как влияют некоторые начальные условия синтеза (размер, морфо-

логия и заряд частиц диоксида кремния и золя TiO₂), а также некоторые варьируемые в процессе синтеза параметры, такие как pH суспензий исходных компонентов и образующегося композита, соотношение и способ смешения компонентов, на дисперсность и электроповерхностные свойства композита и оболочки TiO₂. С этой целью было выполнено 4 серии опытов, в которых целенаправленно изменяли один из указанных выше параметров синтеза композитов “ядро SiO₂—оболочка TiO₂” при сохранении остальных условий. Результаты исследования приведены в табл. 1.

Анализируя полученные результаты, можно отметить, что частицы золя TiO₂, обладающие минимальным среднестатистическим размером *d*, образуют равномерную оболочку на поверхности частиц SiO₂, о чем свидетельствует положение ИЭТ композита в области значений pH, близких к величине pH в ИЭТ диоксида титана, которая равна 6 (табл. 1, опыт 1). Увеличение среднего эффективного диаметра частиц золя TiO₂ способствует формированию более пористой оболочки и, вследствие этого, более существенному влиянию “ядра”

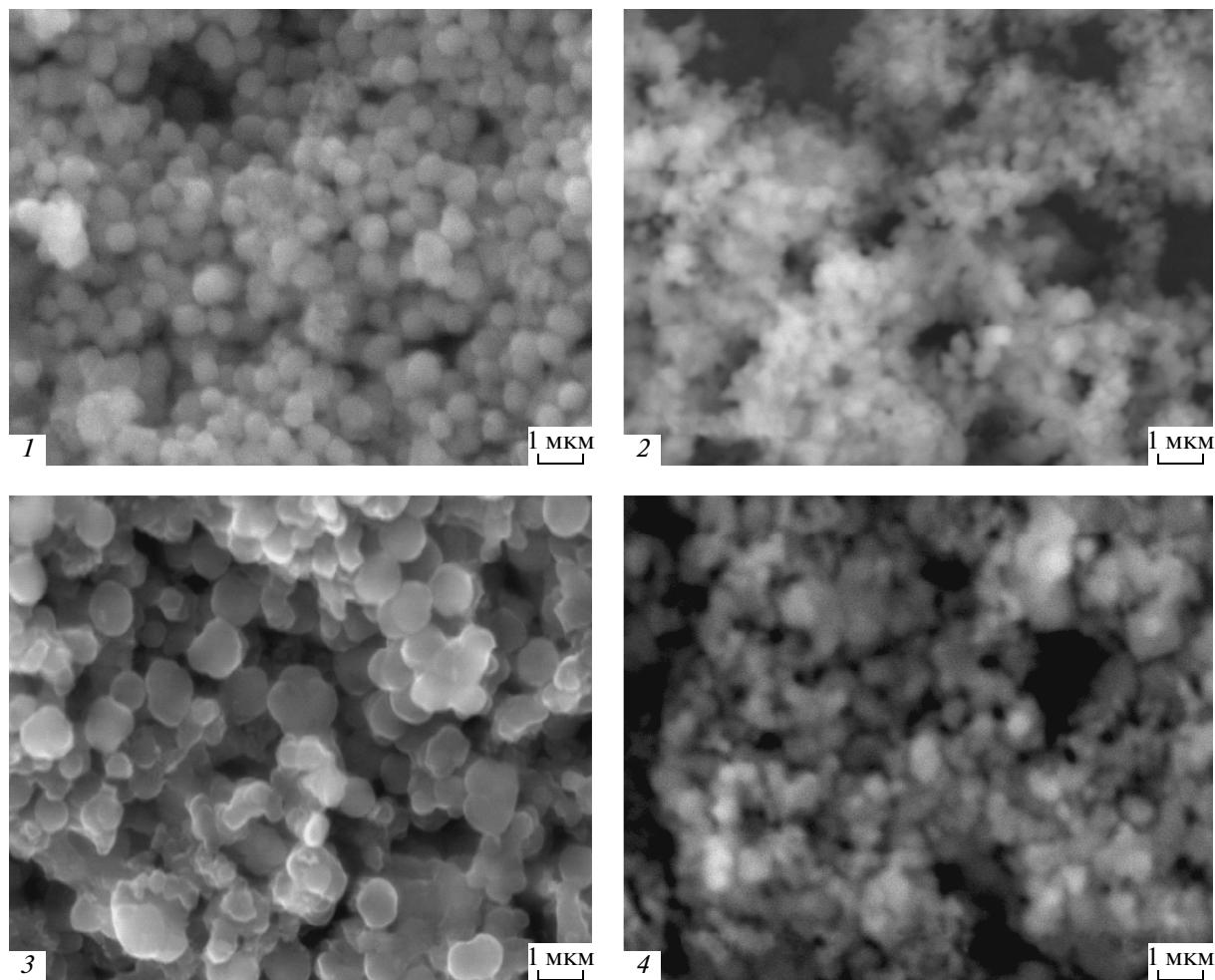


Рис. 1. Микрофотографии диоксида кремния, полученного из ТЭОС (1) и жидкого стекла (2), и композитов со структурой “ядро SiO_2 —оболочка TiO_2 ” (3 — ядро 1, 4 — ядро 2).

на электроповерхностные свойства композита, что проявляется в смещении ИЭТ в область более низких рН (опыты 2 и 3).

При рН суспензии ≤ 3 формирование необходимой структуры, по-видимому, не происходит. Поверхность диоксида кремния в этом диапазоне рН имеет заряд, близкий к нулю (изоэлектрическая точка SiO_2 составляет 2.0–2.5), что снижает вероятность электростатического взаимодействия между компонентами. Кроме того, продукт, полученный в этой области рН, трудно отфильтровывается. Удельная поверхность композита с ростом рН осаждения в целом возрастает. Подобная тенденция была обнаружена ранее при осаждении индивидуального диоксида титана [34]. Однако увеличение рН дисперсионной среды способствует формированию менее пористой оболочки, о чем свидетельствует значение рН в ИЭТ композита, максимально приближенное к соответствующей величине для диоксида титана (опыт 7).

При малых содержаниях диоксида титана наблюдается уменьшение удельной поверхности композита по сравнению с $S_{\text{уд}}$ ядра SiO_2 , что вызвано заполнением пор и зазоров между частицами “ядра” диоксидом титана (опыты 8, 9). Этот эффект может оказаться довольно полезным при получении композита, в котором аморфная матрица диоксида кремния содержит нанокристаллиты TiO_2 с размером, определяемым размерами пор или промежутков между частицами диоксида кремния. Оптимальное содержание TiO_2 в композите, обладающем желаемой морфологией “ядро—оболочка”, может составлять от 20 до 40 мас. %, а точное значение зависит от предполагаемой области его использования.

Существенное повышение дисперсности “ядра” ($S_{\text{уд}}$ от 182 до 677 $\text{м}^2/\text{г}$) позволяет получить оболочку TiO_2 с еще более развитой поверхностью, не характерной для индивидуального диоксида титана, осаждаемого из растворов в подобных услови-

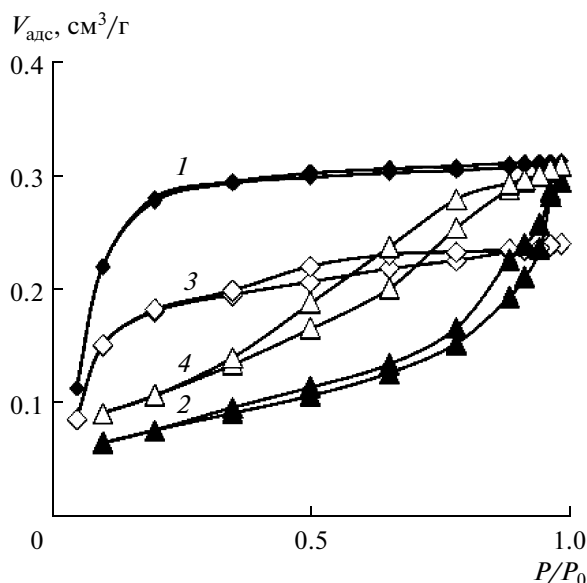


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции азота на образцах SiO_2 , полученных модифицированным методом Штобера (1) и из жидкого стекла (2), а также на композитах, сформированных с их участием (3 и 4 соответственно).

ях, с максимальной величиной $S_{\text{уд}} = 200\text{--}300 \text{ м}^2/\text{г}$. При этом значения pH в ИЭТ композита близки, что может быть обусловлено примерно одинаковым содержанием TiO_2 в композите и близостью условий его формирования.

Как видно из рис. 1, для частиц диоксида кремния, получаемых из водно-спиртовых растворов тетраэтоксисилана, характерна большая степень монодисперсности и они меньше агрегированы по сравнению с продуктом, получаемым из растворов жидкого стекла. Это может быть связано с полимерным строением силикатного аниона в растворах жидких стекол, которое определяет особенности протекания гидролиза и последующих стадий структурообразования. Увеличение размеров частиц композита и сохранение их формы свидетельствует о формировании продукта с желаемой морфологией “ядро-оболочка”.

Согласно полученным данным, удельная поверхность оболочки диоксида титана и композита в целом растет с увеличением дисперсности “ядра” (табл. 1, опыты 13–15). Однако особенности текстурных характеристик “ядра” диоксида кремния, получаемого модифицированным методом Штобера и обладающего не только высокой удельной поверхностью, но и заметной долей микропор (рис. 2), приводят к тому, что структурно-сорбционные характеристики композита (удельная поверхность и объем пор) становятся ниже соответствующих характеристик “ядра” вследствие блокирования микропор наноразмерными коллоидными частицами золя диоксида титана. Срав-

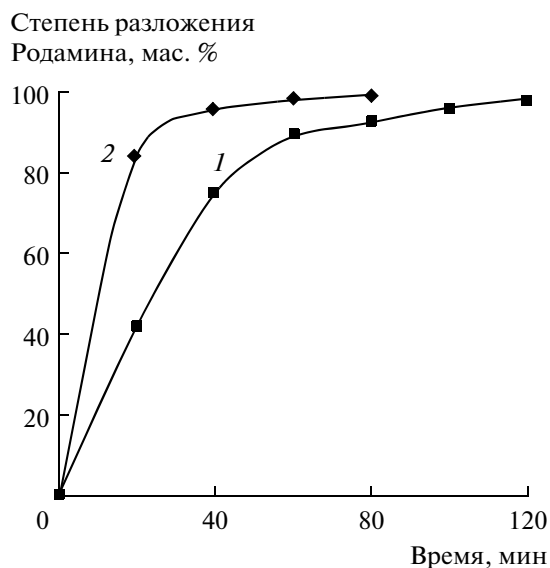


Рис. 3. Фотокаталитическая активность композитов “ядро SiO_2 —оболочка TiO_2 ”, в которых “ядра” SiO_2 получены: 1 — модифицированным методом Штобера, 2 — из жидкого стекла.

нение фотокаталитической активности образцов “ядро SiO_2 —оболочка TiO_2 ” с разной дисперсностью ядра подтверждает это предположение. Как видно из рис. 3, при заметно более высокой удельной поверхности образец композита с “ядром” SiO_2 , полученным модифицированным методом Штобера, проявляет более низкую активность. Это, вероятнее всего, связано с тем, что диоксид титана в данном образце менее доступен для активирующего излучения и реакционной среды.

РФА композита “ядро SiO_2 —оболочка TiO_2 ” с соотношением $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, пропеготого в интервале температур $120\text{--}1000^\circ\text{C}$ в течение 10 ч, показал, что уже после выдерживания при 300°C появляется фаза анатаза, и ее доля растет до температуры 700°C (рис. 4). Выше 800°C анатаз постепенно превращается в практически чистый рутил — наиболее термостабильную модификацию TiO_2 , содержание которой по мере дальнейшего повышения температуры быстро увеличивается. Известно, что присутствие диоксида кремния в соосажденном композите $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$ заметно осложняет процесс кристаллизации титансодержащего компонента при термообработке [40]. Эту особенность связывают с возможностью изоморфного замещения кремния титаном в кремнекислородных тетраэдрах с формированием связей Si—O—Ti . Кристаллизация “оболочки” TiO_2 в композите “ядро SiO_2 —оболочка TiO_2 ” также протекает заметно медленнее, чем в индивидуальном диоксиде титана, в котором фазовый переход анатаз—рутил про-

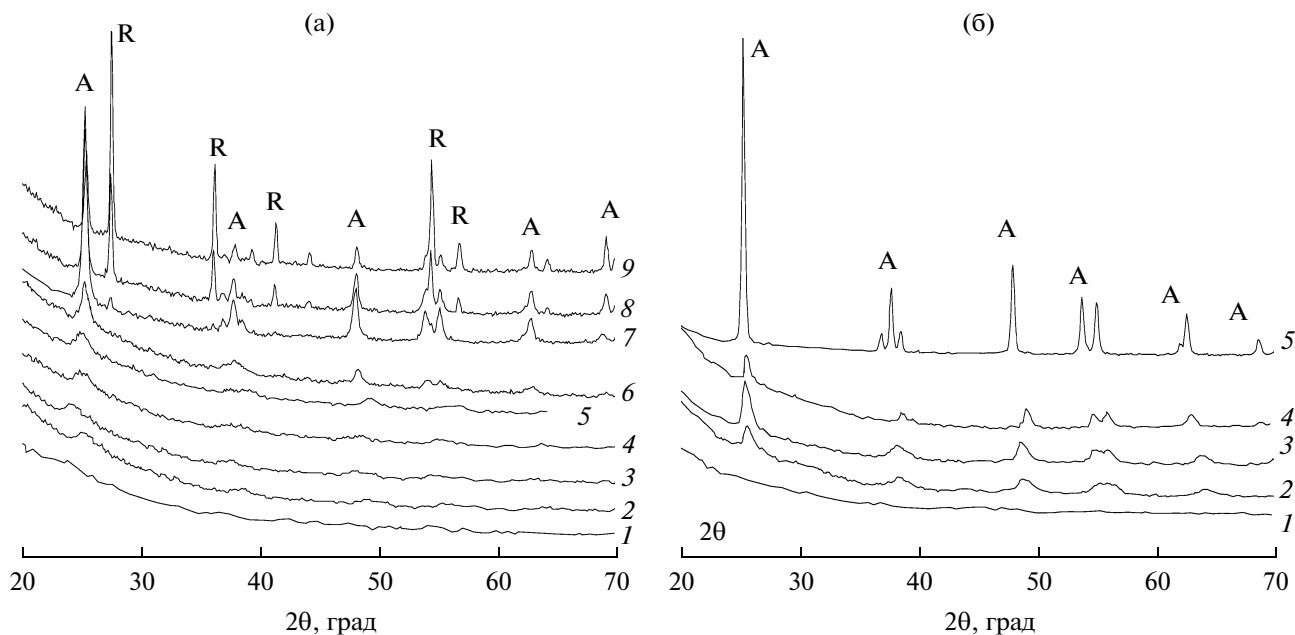


Рис. 4. Рентгенограммы композита “ядро SiO_2 —оболочка TiO_2 ” с соотношением компонентов 70/30 (а) и индивидуального диоксида титана (б) после прокаливания при температуре, °С: 1 – 120, 2 – 300, 3 – 400, 4 – 500, 5 – 600, 6 – 700, 7 – 800, 8 – 900, 9 – 1000. Символами А и R обозначены анатаз и рутил соответственно.

исходит уже в интервале температур 600–700 °С (рис. 4).

Увеличение содержания диоксида титана в композите в диапазоне от 10 до 30 мас. % сопровождается ростом степени кристалличности титансодержащего компонента при термообработке, что в свою очередь проявляется в повышении фотокаталитической активности продукта (рис. 5 и 6). Понижение активности композита при содержании в нем 40 мас. % TiO_2 объясняется тем, что свойства “оболочки” диоксида титана, по-видимому, приближаются к свойствам индивидуального оксида (снижается устойчивость структуры к термообработке, приводящая к превращению анатаза в менее активный рутил).

Максимальную фотокаталитическую активность в процессе разложения Родамина FL-ВМ проявляет образец, содержащий 30 мас. % TiO_2 и прокаленный при 700 °С (рис. 7). При дальнейшем повышении температуры прокаливании его активность понижается вследствие перекристаллизации анатаза в рутил и существенного уменьшения удельной поверхности композита. Композиты, содержащие 20 мас. % TiO_2 , сохраняют высокую фотокаталитическую активность после прокаливании в более широком температурном интервале (700–800 °С), что связано с замедлением кристаллизации и полиморфного превращения оболочки диоксида титана вследствие увеличения влияния “ядра” диоксида кремния на данный процесс.

Введение в композит азота, серы или фосфора в виде различных соединений позволяет повысить

фотокаталитическую активность титансодержащего компонента (рис. 8). В общем случае это связано с появлением примесных уровней в запрещенной зоне диоксида титана, что приводит к уменьшению энергии, необходимой для фотогенерации пары электрон–дырка, с участием которой

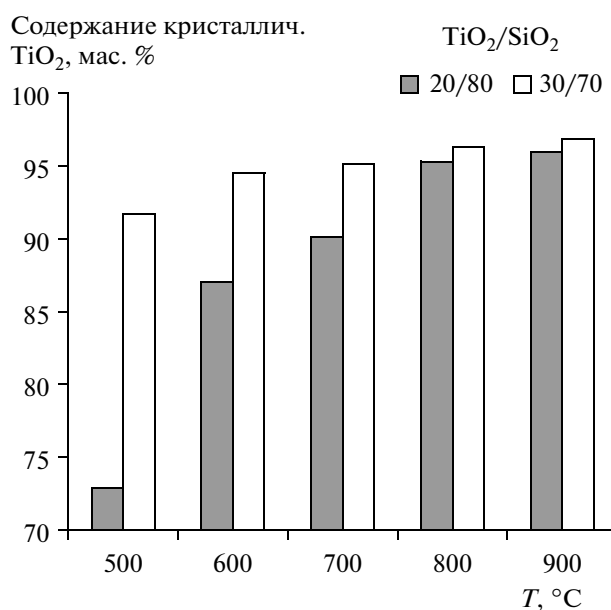


Рис. 5. Влияние состава композита на кристаллизацию титансодержащего компонента при термообработке.

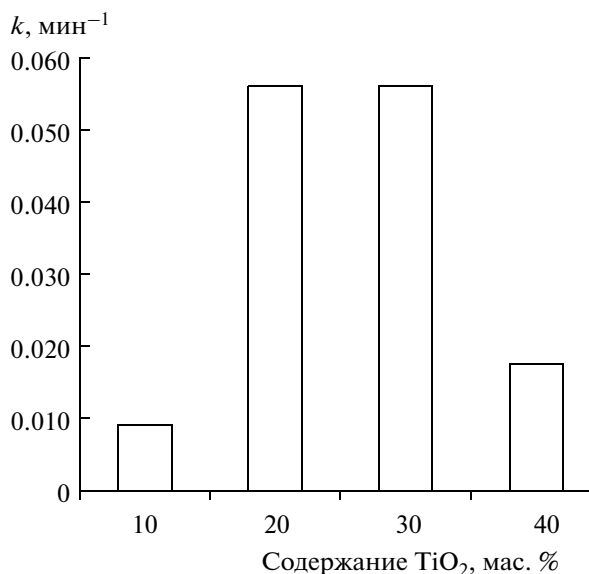


Рис. 6. Зависимость константы скорости разложения Родамина FL-ВМ от содержания TiO_2 в композите “ядро SiO_2 –оболочка TiO_2 ”, прокаленном при 700°C .

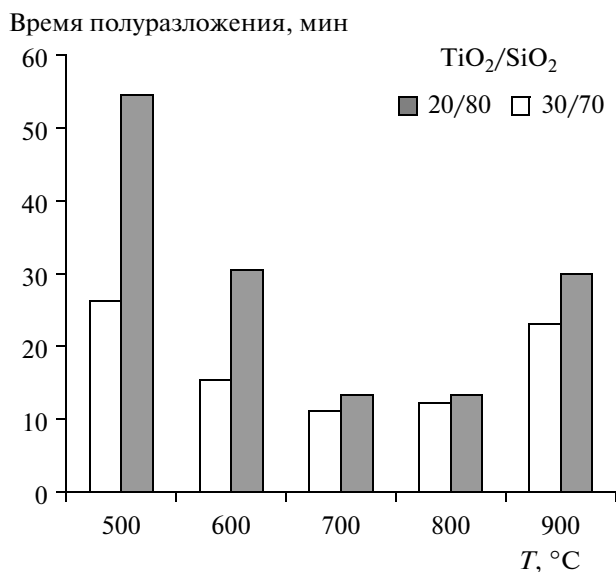


Рис. 7. Влияние температуры обработки на фотокалалитическую активность композитов “ядро SiO_2 –оболочка TiO_2 ” с разным соотношением компонентов.

происходит окисление и, как следствие, деструкция органических веществ [41].

Фотокалалитическое разложение Родамина FL-ВМ на образцах, легированных фосфором, в ряде случаев протекает более интенсивно, чем на немодифицированном композите (табл. 2). Однако увеличивать содержание модификатора выше 0.5 мас. % P_2O_5 нецелесообразно, поскольку это приводит к образованию фосфатов титана, замедляющих кристаллизацию TiO_2 [42]. Это подтвер-

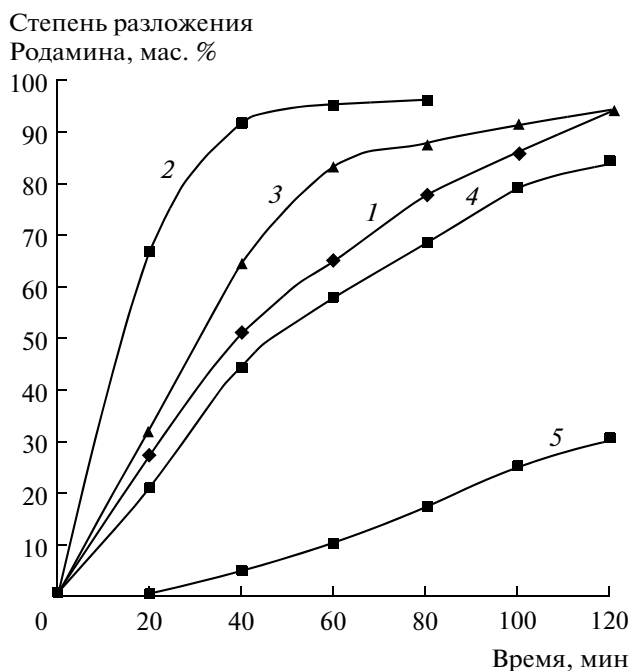


Рис. 8. Фотокалалитическая активность композитов “ядро SiO_2 –оболочка TiO_2 ” (соотношение компонентов 70/30, температура прокаливании 700°C), модифицированных тиомочевинной (1), фосфорной кислотой (2) и диэтиламинном (3), а также композита без добавок (4) и индивидуального TiO_2 (5).

ждается смещением максимума фотокалалитической активности композитов, модифицированных фосфором, в область более высоких температур прокаливании.

Сравнение фотокалалитической активности композита “ядро SiO_2 –оболочка TiO_2 ” и индивидуального диоксида титана позволяет утверждать, что особенности морфологии и поверхностных свойств композита, а также структурное состояние титансодержащего компонента, определяемое условиями синтеза и последующей термической обработки, способствуют увеличению скорости разложения Родамина FL-ВМ (на композите $k = 0.0813 \text{ мин}^{-1}$, а на TiO_2 в виде осажденного порошка $k = 0.0022 \text{ мин}^{-1}$). Определенный позитивный вклад в усиление фотокалалитической активности композита может вносить поверхность ядра диоксида кремния на этапе адсорбции красителя на фотокалалитизаторе.

Итак, основными факторами, определяющими формирование композита “ядро SiO_2 –оболочка TiO_2 ”, являются размеры и заряд частиц золя диоксида титана и “ядра” диоксида кремния, величина pH дисперсионной среды исходных компонентов и получаемой суспензии, а также соотношение компонентов в композите. Композиты “ядро SiO_2 –оболочка TiO_2 ” проявляют высокую фотокалалитическую активность в процессе разложения

Таблица 2. Константы скорости разложения Родамина FL-ВМ (мин^{-1}) в присутствии фотокатализатора “ядро SiO_2 –оболочка TiO_2 ” (соотношение $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 = 70/30$), модифицированного фосфорной кислотой

Температура прокаливания, °C	Содержание P_2O_5 , мас. %			
	0	0.5	2	5
600	0.0314	0.0454	0.0322	0.0281
700	0.0557	0.062	0.046	0.0264
800	0.0552	0.0813	0.0449	0.0466
900	0.0502	0.0401	0.032	0.0202

красителя Родамин FL-ВМ, на которую влияют температура прокаливания, содержание и доступность каталитически активного компонента, а также наличие модификатора.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (проект X10P-027).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Aguado J., Grieken R., Lopez-Munoz M.-J., Marugan J. // Appl. Catal. 2006. V. 312. P. 202.
- Mohamed M.M., Solama T.M., Yamaguchi T. // Colloids and Surfaces. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2002. V. 207. P. 25.
- Соболева Н.М., Носонович А.А., Гончарук В.В. // Химия и технология воды. 2007. Т. 29. С. 125.
- Zhang A., Zhang R., Zhang N., Hong S., Zhang M. // Kinet. Catal. 2010. V. 51. P. 529.
- Ши Дж., Женг Дж., Ху Я., Жао Ю. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. С. 293.
- Никазар М., Голиванд К., Маханпур К. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. С. 230.
- Хороших В.М., Белоус В.А. // Физ. инженерия поверхности. 2009. Т. 7. С. 223.
- Jenn-Feng L., Chuin-Shan C., Bang-Ying Y., Wen-Cheng J. W. // J. Am. Ceram. Soc. 2006. V. 89. P. 1257.
- Koyamaw H., Fujimoto M., Ohno T., Suzuki H., Tanaka J. // J. Am. Ceram. Soc. 2006. V. 89. P. 3536.
- Hadi Nur // Mat. Sci. Ing. 2006. V. 133. P. 49.
- Kholdeeva O.A., Trukhan N.N., Vanina M.P., Romannikov V.N., Parmon V.N., Mrowiec-Biaton J., Jarzebski A.B. // Catal. Today. 2002. V. 75. P. 203.
- Beck C., Mallat T., Burgi T., Baiker A. // J. Catal. 2001. V. 204. P. 428.
- Müller C.A., Schneider M.S., Mallat T., Baiker A. // J. Catal. 2000. V. 192. P. 448.
- Yiliang L., Liejin G., Wei Y., Hongtan L. // J. Power Sources. 2006. V. 150. P. 1300.
- Vorontsov A.V., Kozlova E.A., Besov A.S., Kozlov D.V., Kiselev S.A., Safatov A.S. // Kinetics and Catalysis. 2010. V. 51. P. 801.
- Inagaki M., Nakazawa Y., Hirano M., Kobayashi Y., Toyoda M. // Int. J. Inorg. Mater. 2001. V. 3. P. 809.
- Yan H., Chunwei Y. // J. Crystal Growth. 2005. V. 274. P. 563.
- Aguado J., Grieken R., Lopez-Munoz M.-J., Marugan J. // Appl. Catal. 2006. V. 312. P. 202.
- Zhanpeisov N.U. // Kinet. Catal. 2010. V. 51. P. 849.
- Mattews R.W. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 6853.
- Sahate J., Anderson M.A., Kikkawa H., Edwards M., Hill G.G. // J. Catal. 1991. V. 127. P. 167.
- Yoneyama H., Hag S., Yamanaka S. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 4833.
- Tanaka T., Teramura K., Yamamoto T., Takenaka S., Yoshida S., Funabiki T. // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 2002. V. 148. P. 277.
- Matsuda A., Higashi Y., Tanada K., Tatsumisago M. // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 8101.
- Chao X., Zili X., Qiuqing Y., Baoyong X., Yaoguo D., Jiahua Zh. // Mater. Sci. Ing. 2004. V. 112. P. 34.
- Yamashita H., Nishio Sh., Katayama I., Nishiyama N., Fujii H. // Catal. Today. 2006. V. 111. P. 254.
- Wilhelm P., Zetzsch C., Stephan D. // Progr. Colloid Polym. Sci. 2006. № 133. P. 147.
- Kalele S., Dey R., Hebalkar N., Urban J., Gosavi S.W., Kulkarni S.K. // Pramana – J. Phys. 2005. V. 65. P. 787.
- Мурашкевич А.Н., Алисиенок О.А., Лавицкая А.С., Жарский И.М. // Вестн. Нац. АН Беларуси. Сер. хим. наук. 2009. № 2. С. 16.
- Wilhelm P., Dietmar S. // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 2007. V. 185. P. 19.
- Li G., Bai R., Zhao X.S. // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. P. 8228.
- Ei-Toni A.M., Yin Sh., Sato T. // J. Coll. Int. Sci. 2006. V. 300. P. 123.
- Maruga J., Hufschmidt D., Lopez-Munoz M.-J., Selzer V., Bahnemann D. // Appl. Catal. 2006. V. 62. P. 210.
- Мурашкевич А.Н., Лавицкая А.С., Алисиенок О.А., Жарский И.М. // Неорг. материалы. 2009. № 10. С. 1.
- Мурашкевич А.Н., Алисиенок О.А., Жарский И.М. // Сб. Свиридовские чтения. 2009. Вып. 5. С. 161.
- Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения оксида титана (IV). ГОСТ 2642. 6–97.
- Кольцов С.И., Туз Т.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1991. Т. 34. № 2. С. 90.
- Epling G.A. // Chemosphere. 2002. V. 46. P. 561.
- Tanaka K., Padermpole K., Higanaga T. // Water Res. 2000. V. 34. P. 327.
- Мурашкевич А.Н., Лавицкая А.С., Алисиенок О.А., Жарский И.М. // Сб. Свиридовские чтения. 2008. Вып. 4. С. 86.
- Горенберг А.А. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Москва: ИХФ РАН, 2009.
- Федотова М.П. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск: ТГУ, 2009.