

УДК 621.763-022.532

О. А. АЛИСИЁНОК, В. Г. ШИДЛОВСКАЯ, А. Н. МУРАШКЕВИЧ,
А. О. КРАВЧЕНКО, И. М. ЖАРСКИЙ

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ И ФОТОКАТАЛИЗ С ИХ УЧАСТИЕМ

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

Изложены результаты синтеза композитов «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 » с использованием суспензий микросферического диоксида кремния и золь диоксида титана, модифицированных N-, P-, F-содержащими соединениями. Установлено, что уменьшение удельной поверхности композита при обработке в интервале температур 600–900 °С не столь существенно по сравнению с индивидуальным диоксидом титана вследствие замедления процесса кристаллизации оболочки TiO_2 . Показано, что модифицированные композиты «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 » проявляют высокую фотокаталитическую активность в процессе разложения красителя Родамин FL–BM как при УФ-излучении (константа скорости разложения $K = 0,1 \text{ мин}^{-1}$), так и при естественном освещении ($K = 0,0026 \text{ мин}^{-1}$).

The results of “ SiO_2 core – TiO_2 shell” composites synthesis using microspherical silica suspensions and titanium dioxide sols modified with N-, P-, F-containing materials are presented. It was found that the decrease in the specific surface area of the composite during the heat treatment in the temperature range of 600–900 °C is not so significant as compared with individual titanium dioxide, because of the slowdown of TiO_2 shell crystallization process. It was shown that the modified composites “ SiO_2 core – TiO_2 shell” present high photocatalytic activity during the decomposition of the Rhodamine FL–BM dye both under UV-radiation ($K = 0.1 \text{ min}^{-1}$) and solar light ($K = 0.0026 \text{ min}^{-1}$).

Ключевые слова: композит; диоксид титана; диоксид кремния; фотокатализатор; модификация; родамин.

Keywords: composition; titanium dioxide; silicon dioxide; photocatalyst; modification; rhodamine.

Композиты на основе диоксидов титана и кремния в настоящее время являются объектом активных исследований в целях их использования в качестве катализаторов, селективных сорбентов, фотокатализаторов, компонентов сложных композиционных материалов, наполнителей для электро-реологических дисперсий [1]. Поскольку большинство процессов, в которых применяются данные материалы, происходят с участием поверхности частиц композита, их функциональные свойства зависят не только от структурно-сорбционных свойств, фазового состава, но и от химической природы активных центров поверхности [2].

Большинство материалов, используемых в качестве фотокатализаторов, — полупроводники. Наиболее часто используют диоксид титана, что связано с его высокой фотокаталитической (ФК) активностью, химической стабильностью, низкой стоимостью и отсутствием токсичности [3–5]. Однако фотокатализ в присутствии диоксида титана имеет ряд особенностей. Поскольку ширина запрещенной зоны различных модификаций диоксида титана составляет 3,0–3,2 эВ, поглощение света происходит преимущественно в УФ-области спектра, поэтому эффективность работы фотокатализаторов на основе диоксида титана под действием видимого излучения составляет менее 10 % [6]. Наблюдается также низкий квантовый выход фотохимических реакций, что связано с высокой степенью рекомбинации носителей заряда и малой адсорбционной способностью TiO_2 . В связи с этим повышение фотокаталитической активности катализаторов на основе диоксида титана — актуальная задача современного фотокатализа.

Одним из вариантов улучшения ФК свойств TiO_2 и смещения спектра поглощения в область видимого излучения является модификация этого оксида атомами различных элементов, способными замещать титан или кислород либо внедряться в междоузлия кристаллической структуры диоксида титана. Следует отметить однако, что введение примесей в TiO_2 может как положительно, так и отрицательно повлиять на ФК активность, поэтому исследование влияния различных добавок на оптические и ФК свойства TiO_2 — актуальная задача современной фотохимии [7].

Особый интерес представляют композиты «ядро SiO_2 — оболочка TiO_2 ». Особенность структуры данных композитов состоит в том, что диоксид титана тонким слоем распределен на поверхности микросферических частиц диоксида кремния, поэтому его свойства можно целенаправленно регулировать в процессе синтеза композита и последующей термообработки. Ранее было показано, что модифицирование оболочки диоксида титана в композите «ядро SiO_2 — оболочка TiO_2 » фосфорной кислотой позволяет существенно улучшить фотокаталитические свойства [8].

Цель данной работы — исследование влияния природы и количества ряда модифицирующих компонентов (N-, P-, F-содержащие соединения), известных в качестве эффективных модификаторов структуры TiO_2 , на структурно-адсорбционные и фотокаталитические свойства композита «ядро SiO_2 — оболочка TiO_2 ».

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Золь диоксида титана получали методом пептизации предварительно синтезированного из тетрахлорида титана аморфного гидратированного TiO_2 в присутствии азотной или хлороводородной кислоты [9].

Ядро SiO_2 получали осаждением диоксида кремния из раствора натриевого жидкого стекла $n(\text{SiO}_2) / n(\text{Na}_2\text{O}) = 3,05$, содержащего 32,8 масс. % диоксида кремния, в присутствии водного раствора аммиака, воды и карбоната аммония [8, 9]. Осаждение золя диоксида титана на поверхность ядра проводили при контролируемом значении pH среды, которое корректировали растворами аммиачной воды, азотной и хлороводородной кислот. Полученную суспензию фильтровали и промывали H_2O , затем в суспензию композита «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 » вводили раствор модификатора, в качестве которого использовали азот-, фосфор- или фторсодержащие соединения [8]. Далее суспензию сушили при 120 °С, измельчали и прогревали при температуре 600–900 °С в течение 1–3 ч для кристаллизации оболочки диоксида титана. Как показано в работе [8], формирование композита заданной морфологии происходит в основном за счет электростатического взаимодействия частиц ядра и оболочки, имеющих противоположные заряды, в режиме гетероадагуляции. Структурно-сорбционные характеристики измеряли методом адсорбционной гравиметрии, используя в качестве адсорбатов азот и фенол (последний в виде раствора в *n*-гептане). Содержание диоксида титана в композитах определяли фотоколориметрическим методом [8, 9].

Исследование морфологии частиц диоксида кремния и композитов проводили на растровом электронном микроскопе марки JEOL JSM–5610 LV.

Оценку ФК активности образцов проводили в реакции разложения красителя Родамина FL–BM под действием УФ-излучения и в условиях освещения солнечным светом без детального рассмотрения промежуточных продуктов деградации. Использовали промышленный краситель без дополнительной очистки. Источником УФ-излучения являлась ртутная лампа сверхвысокого давления ДРШ 250–3. Исходная концентрация красителя Родамина FL–BM составляла 10^{-5} моль/дм³, а концентрация фотокатализатора – 10^{-2} масс. %. ФК активность оценивали по уменьшению концентрации красителя во времени, определяемой по коэффициенту поглощения в периодически отбираемых пробах после отделения катализатора на фотоколориметре КФК–3 при длине волны 566 нм, соответствующей максимуму поглощения красителя. Расчет констант скорости вели, исходя из предположения, что кинетические закономерности реакции разложения красителя соответствуют первому порядку. Известны экспериментальные данные по разложению органических красителей, в том числе и родамина, в присутствии облученного диоксида титана, подтверждающие это предположение. Относительную константу скорости ($K_{\text{отн}}$) определяли как отношение констант, характерных для случаев модифицированного и

немодифицированного образцов [8]. pH раствора красителя варьировали в интервале от 2,0 до 10,0 введением хлороводородной кислоты и гидроксида аммония.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве основного объекта исследований в работе был выбран композит с морфологией «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 », преимуществами которого в сравнении с TiO_2 являются: возможность целенаправленного регулирования размера частиц и структурно-адсорбционных свойств благодаря автономному формированию «ядра» и «оболочки» [10, 11]; получение более разнообразных активных центров; регулирование процесса кристаллизации титансодержащего компонента; получение монодисперсных образцов, что в случае гетерогенного катализа облегчает проблему отделения катализатора от субстрата с целью его повторного применения [12–16]; снижение себестоимости за счет использования недорогих исходных веществ и др.

Фотокаталитическая активность композита также значительно выше, чем в случае индивидуального диоксида титана, благодаря сохранению малого размера частиц при кристаллизации, что приводит к сдвигу спектра поглощения в область более низкоэнергетических излучений [8–10].

Исходный композит «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 », использованный для модификации, содержит частицы диоксида кремния, покрытые слоем наноразмерного диоксида титана (размер кристаллитов до 20 нм) [17]. Размер частиц композита составляет 150–250 нм, однако метод получения позволяет варьировать размеры в широком интервале (до нескольких микрон), при этом, как это видно на рис. 1, оболочка состоит из более мелких частиц диоксида титана. Частицы композита образуют сложные агрегаты неправильной формы, сохраняя при этом сорбционный объем по БЭТ до $0,4 \text{ см}^3/\text{г}$ [12]. Удельная поверхность композита, высушенного при $120 \text{ }^\circ\text{C}$, составляет $200\text{--}300 \text{ м}^2/\text{г}$ (в зависимости от дисперсности ядра $170\text{--}280 \text{ м}^2/\text{г}$).

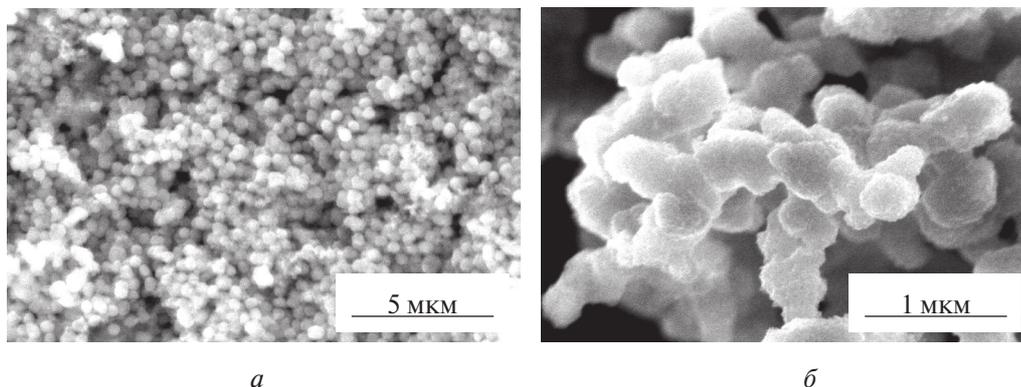


Рис. 1. Микрофотографии ядра SiO_2 (а) и композита «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 » (б)

Термообработка приводит к снижению удельной поверхности композита (рис. 2), однако это снижение значительно слабее, чем в случае индивидуального диоксида титана, что очень важно при использовании его в процессах гетерогенного фотокатализа.

Результаты исследования образцов композита, модифицированных введением азот- и фторсодержащих соединений во влажный продукт перед сушкой, приведены в табл. 1. Среди апробированных модификаторов моноэтаноламин и аммиак позволяют заметно увеличить не только удельную поверхность композита, но и улучшить фотокаталитические свойства при иницировании фотокатализа излучением УФ-диапазона и видимым светом.

Отметим, что попытка одновременного модифицирования N-, F-содержащими соединениями привела к заметному уменьшению дисперсности образцов. Вероятнее всего, это связано с негативным влиянием фтора, заметно интенсифицирующим кристаллизацию оболочки диоксида титана и протекание фазового превращения анатаз—рутил, вследствие чего наблюдается не только существенное уменьшение дисперсности продукта, но и ухудшение фотокаталитических свойств [8].

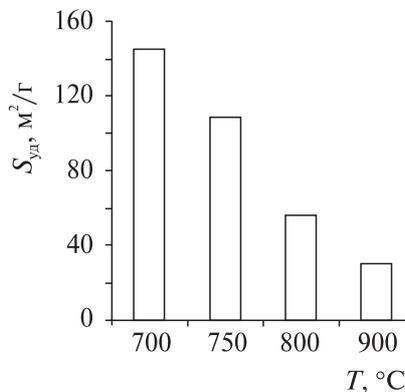


Рис. 2. Зависимость удельной поверхности (S) композита «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 » от температуры обработки (продолжительность – 3 ч)

Таблица 1

Влияние природы образца на фотокаталитическую активность и удельную поверхность композитов «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 », модифицированных азот- и фторсодержащими соединениями

Модификатор	Массовое соотношение TiO_2 : модификатор	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Константа скорости разложения, мин^{-1} (УФ)	Константа скорости разложения, мин^{-1} (естественное освещение)
—	—	78	0,0542	0,00011
Моноэтаноламин	—	147	0,0513	0
$(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$	1 : 1,04	37	0,0271	0
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^*$	1 : 0,06	253**	0,0840	0,0024
NH_4F	1 : 0,028	63	0,046	0,00028
$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	1 : 1	32	0,0435	0,00035

Примечание. Режим термообработки составляет 800 °С 1 ч.

* Время термообработки 3 ч.

** Удельная поверхность определена после термообработки при 600 °С 3 ч.

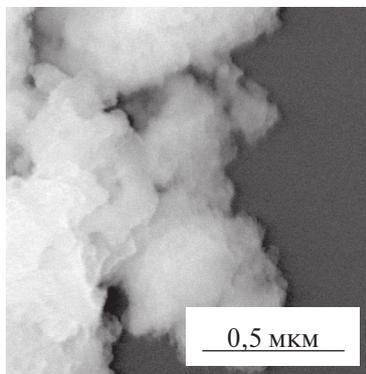


Рис. 3. Микрофотография образца «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 » после длительной обработки в концентрированном растворе аммиака

являются результаты, полученные методом растровой электронной микроскопии (рис. 3), свидетельствующие о полном разрушении морфологии композита «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 » после длительного выдерживания композита в 25 % растворе аммиака. При этом уменьшается содержание диоксида кремния до 5–10 масс. % по сравнению с первоначальным значением 60–70 масс. %. Наблюдается также улучшение фотокаталитической активности, особенно при проведении процесса фотокатализа в условиях естественного освещения, что может быть связано с изменением зонной структуры диоксида титана за счет формирования дополнительных энергетических уровней атомов азота, находящихся, вероятнее всего, в положении междоузельных атомов в структуре диоксида титана [18]. Замещение азотом позиций кислорода затруднено, так как ионный радиус у азота (1,71 Å) значительно больше, чем у кислорода (1,4 Å).

Известно, что введение азота в структуру TiO_2 позволяет уменьшить ширину запрещенной зоны этого оксида до 2,5 эВ, это способствует поглощению света с большей длиной волны [6]. Таким образом, модификация композитов «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 » водным раствором аммиака приводит к увеличению константы разложения в 1,4–2,6 раза во всем исследованном интервале температур и концентраций. Абсолютное значение константы скорости разложения красителя Родамина FL–BM под действием видимого света достигает $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

На основании ранее выполненных нами исследований по модификации композитов «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 » фосфорсодержащими соединениями [8], а также с учетом литературных данных [19, 20] в композит помимо азота и фтора были введены модификаторы, содержащие наряду с азотом и фтором дополнительно фосфор в различных комбинациях, приведенных в табл. 3.

Поскольку модификация композита путем введения аммиака в продукт перед сушкой оказалась наиболее эффективной, была предпринята попытка более детального исследования влияния количества вводимого азотсодержащего модификатора на структурные и функциональные свойства композита, результаты которого приведены в табл. 2. Видно, что обработка композита раствором аммиака приводит к значительному увеличению удельной поверхности композита, что связано с протеканием химического взаимодействия компонентов не только на поверхности частиц оболочки диоксида титана, но и с частицами ядра диоксида кремния. На их поверхности присутствуют разнообразные кислотные центры, обеспечивающие первоначальную эффективную адсорбцию катионов аммония. Доказательством такого предположения

Таблица 2

Условия получения образцов композита «ядро SiO₂ – оболочка TiO₂», модифицированных водным раствором аммиака, и их свойства

Массовое соотношение TiO ₂ : NH ₃ · H ₂ O	Удельная поверхность, м ² /г	Режим термообработки, °С (3 ч)	Константа скорости разложения родамина в присутствии модифицированного композита, мин ⁻¹ (УФ)	Константа скорости разложения родамина в присутствии немодифицированного композита, мин ⁻¹ (УФ)	Относительная константа скорости разложения, мин ⁻¹ (естественное освещение)
1 : 0,06	—	700	0,062	0,073	1,40
		750	0,088	0,103	2,67
		800	0,084	0,094	1,85
1 : 0,11	254*	600	0,009	0,012	—
		700	0,054	0,049	—
		800	0,083	0,062	—
1 : 0,16	—	700	0,072	0,073	1,80
		750	0,085	0,103	2,33
		800	0,078	0,094	1,69
1 : 0,21	235*	600	0,016	0,012	—
		700	0,054	0,049	—
		800	0,085	0,062	—
1 : 0,26	—	700	0,069	0,073	1,40
		750	0,085	0,103	1,83
		800	0,091	0,094	2,00
1 : 0,32	355*	600	0,021	0,012	—
		700	0,090	0,049	—
		800	0,022	0,062	—
1 : 0,37	—	700	0,094	0,073	1,40
		750	0,082	0,103	1,83
		800	0,083	0,094	1,92

Примечание. Константа скорости разложения родамина в присутствии немодифицированного композита при активации солнечным излучением $K = (0,5-1,3) \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

* Удельная поверхность при 600 °С.

Удельная поверхность всех композитов, в которые вводили одновременно N-, P-, F-модификаторы, остается на высоком уровне, хотя присутствие фторсодержащего компонента, так же как и ранее, негативно сказывается на дисперсности образцов.

Таблица 3

Влияние природы и количества модификатора на структурные и функциональные свойства композита

Номер образца	Модификатор	Массовое соотношение TiO ₂ : модификатор в образцах перед сушкой	Удельная поверхность модиф. / немодиф. композита, м ² /г	K _{отн} (УФ)	Режим термообработки	
					T, °C	τ, ч
1	NH ₃ · H ₂ O + + KH ₂ PO ₄	1 : 0,25 (NH ₃ · H ₂ O) 1 : 0,035 (KH ₂ PO ₄)	145/152	0,82	800	1
2		1 : 0,25 (NH ₃ · H ₂ O) 1 : 0,07 (KH ₂ PO ₄)	124/152	1,38		
3		1 : 0,25 (NH ₃ · H ₂ O) 1 : 0,035 (KH ₂ PO ₄)	131/125	1,36		
4	NH ₄ F + + KH ₂ PO ₄	1 : 0,28 (NH ₄ F) 1 : 0,035 (KH ₂ PO ₄)	75/125	1,82		
5		1 : 0,28 (NH ₄ F) 1 : 0,035 (KH ₂ PO ₄)	117/152	2,47		

Примечание. Содержание TiO₂ в образцах 1, 2, 5 – 16,6 масс. %; 3, 4 – 25,0 масс. %.

Количество фосфорсодержащего модификатора соответствовало 0,5–1,0 масс. % P₂O₅ по отношению к диоксиду титана в композите, поскольку большие количества ухудшают фотокаталитическую активность образцов. Это, вероятно, связано с образованием фосфатов титана, присутствие которых на поверхности изменяет характер кристаллизации диоксида титана, а также ведет к формированию дополнительных примесных уровней в запрещенной зоне диоксида титана [21].

Определено, что в диапазоне концентраций 0,5–1,0 масс. % P₂O₅ по отношению к TiO₂ фотокаталитическая активность возрастает при увеличении как содержания фосфора, так и диоксида титана в композите.

Установлено, что помимо природы и концентрации вводимых модификаторов на фотокаталитическую активность также влияет pH раствора красителя. Как показано на рис. 4, снижение pH водного раствора красителя Родамин FL–BM от 10,0 до 2,0 приводит к росту константы скорости фотокаталитической реакции в 3,5 раза. Такая зависимость, вероятно, является следствием из-

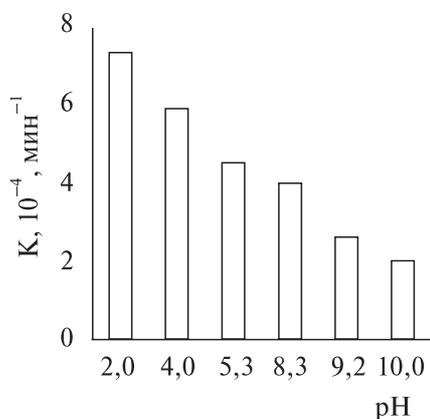


Рис. 4. Влияние pH среды на фотокалалитическую активность композита «ядро SiO₂ – оболочка TiO₂», модифицированного NH₄F + KН₂PO₄ (обр. 5, табл. 3)

менения заряда поверхности катализатора. При pH раствора красителя ниже изоэлектрической точки композита «ядро SiO₂ – оболочка TiO₂» (pH_{ИЭТ} = 4,5–6,0 [8]) положительно заряженная поверхность более эффективно взаимодействует с анионом Родамина FL–BM, что способствует ускорению процесса деградации красителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Модификация композитов «ядро SiO₂ – оболочка TiO₂» соединениями азота, а также комплексными анионными модификаторами, содержащими помимо азота фтор и фосфор, приводит к существенному росту фотокалалитической активности композита. Среди исследованных наиболее эффективным модификатором является азотсодержащий, вводимый путем обработки в растворе аммиака. Его использование позволяет достигнуть константу скорости разложения родамина под действием видимого света $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, что практически на порядок превышает скорость разложения в присутствии немодифицированного композита. Показано, что эффективность протекания ФК процесса зависит не только от состава и свойств фотокалалитатора, но и условий его проведения, в частности значений pH раствора красителя.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Murashkevich A. N., Alisienok O. A., Zharskiy I. M. [et al.]. Titania sols as precursors in sol-gel technologies of composite materials for photocatalysis, electrorheology, sorption // J. Sol-Gel Sci. Tech. 2019. Vol. 92, № 2. P. 254–263.
2. Валова М. С., Корякова О. В., Максимовских А. И. [и др.]. Активные центры поверхности наноразмерных композитов SiO₂–TiO₂ // Журн. прикл. спектроскопии. 2014. Т. 81, № 3. С. 402–407.
3. Тарасов А. Б. Синтез, структура и функциональные свойства наноструктурированного диоксида титана, полученного гетерогенным гидролизом тетрахлорида титана в аэрозольных системах : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04; 02.00.21 / А. Б. Тарасов. Черноголовка, 2016. 123 с.

4. Агафонов А. В., Редозубов А. А., Козик В. В. [и др.]. Фотокаталитическая активность нанопорошков диоксида титана, полученных золь-гель методом при различных значениях pH // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60, № 8. С. 1001–1008.
5. Никозар М., Голиванд К., Маханнур К. Диоксид титана, нанесенный на клиноптилолит, как катализатор фотокаталитического разложения азокрасителя дисперсного желтого 23 в воде // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48, № 2. С. 230–236.
6. Landmann M., Rauls E., Schmidt W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂ // J. Phys.: Cond. Mat. 2012. Vol. 24, № 19. P. 195503.
7. Морозов А. Н. Синтез и каталитические свойства наноструктурированных покрытий диоксида титана : дис. ... канд. хим. наук : 05.17.01 / А. Н. Морозов. М., 2014. 159 с.
8. Мурашкевич А. Н., Алисиенок О. А., Жарский И. М. Физико-химические и фотокаталитические свойства наноразмерного диоксида титана, осажденного на микросферах диоксида кремния // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52, № 6. С. 830–836.
9. Мурашкевич А. Н., Алисиенок О. А., Жарский И. М. [и др.]. Использование модифицированного диоксида титана и титансодержащих композитов в качестве наполнителей, обладающих электрореологическим эффектом // Неорган. материалы. 2013. Т. 49, № 2. С. 158–164.
10. Wilhelm P., Zetzsch C., Stephan D. Titania coated silica nano-spheres as catalyst in the photodegradation of hydrocarbons // Progr. Colloid Polym. Sci. 2006. № 133. P. 147–151.
11. Kalele S., Dey R., Hebalka N. [et al.]. Synthesis and characterization of silica-titania core-shell particles // Pramana – Journal of physics. 2005. Vol. 65. P. 787–791.
12. Мурашкевич А. Н., Алисиенок О. А., Лавицкая А. С. [и др.]. Синтез и свойства мезопористого композита на основе оксидов титана и кремния // Неорган. материалы. 2009. Т. 45, № 10. С. 1–7.
13. Wilhelm P., Dietmar S. Photodegradation of rodamin B in aqueous solution via SiO₂ – TiO₂ nano-spheres // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2007. Vol. 185. P. 19–25.
14. Li G., Bai R., Zhao X. S. Coating of TiO₂ thin films on the surface of SiO₂ microspheres: toward industrial photocatalysis // Industr. Engin. Chem. Res. 2008. Vol. 47. P. 8228–8232.
15. Ei-Toni A. M., Yin Sh., Sato T. Control of silica shell thickness and microporosity of titania-silica core-shell type nanoparticles to depress the photocatalytic activity of titania // J. Coll. Int. Sci. 2006. Vol. 300. P. 123–130.
16. Maruga J., Hufschmid D., Lopez-Munoz M. J. [et al.]. Photonic efficiency for methanol photooxidation and hydroxyl radical generation on silica-supported TiO₂ photocatalysts // Appl. Cat. 2006. Vol. 62. P. 201–207.
17. Murashkevich A. N., Alisienok O. A., Zharskiy I. M. [et al.]. Nanoscale composite materials in the system SiO₂ – TiO₂ // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2013. Vol. 68. P. 509–515.
18. Nicholas T. N., Damian W. S., Michael K. S. [et al.]. Effect of N-doping on the photocatalytic activity of sol-gel TiO₂ // J. Hazard. Mat. 2012. Vol. 211. P. 88–94.
19. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беляевский А. Т. [и др.]. Фазовые переходы и фотокаталитическая активность нанокристаллического TiO₂, модифицированного фосфат-ионами // Неорган. материалы. 2008. Т. 44, № 7. С. 830–836.
20. Федотова М. П. Высокодисперсные бикомпонентные фотокатализаторы на основе диоксида титана : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / М. П. Федотова ; ТГУ. Томск, 2009. 20 с.
21. Горенберг А. А. Новые нанобиоматериалы на основе диоксида титана и фотокатализ с их участием : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.17 / А. А. Горенберг; ИХФ РАН. М., 2009. 21 с.