

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.2+544.723.2+544.526.5

ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ
И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ,
ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ ДВУХ- И ТРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ¹

© 2020 г. Н. А. Морозов^а, *, О. Ю. Синельщикова^а, Н. В. Беспрозванных^а, Т. П. Масленникова^а

^аИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: nikita.andreevich.morozov@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.02.2020 г.

После доработки 19.03.2020 г.

Принята к публикации 27.03.2020 г.

Изложены результаты физико-химического исследования материалов, полученных в системах $K_2O-MO(M_2O_3)-TiO_2$ ($M = Ni, Mg, Al, Fe, Cr$) методами пиролиза цитратно-нитратных композиций и соосаждения с последующей гидротермальной обработкой. Показано, что в гидротермальных условиях формируются наночастицы, обладающие высокой сорбционной емкостью в отношении модельного красителя (метиленового голубого), но при этом не проявляющие заметной фотокаталитической активности. Применение цитратно-нитратного метода для синтеза нанопорошков позволяет получить материалы со значительно меньшей сорбционной емкостью, но с большей фотокаталитической активностью. Выполнены спектральные исследования для оценки ширины запрещенной зоны синтезированных образцов. На основании проведенного исследования определены оптимальные составы для получения сорбентов и фотокатализаторов в указанных системах.

Ключевые слова: цитратно-нитратный метод, гидротермальная обработка, спектрофотометрия, нанотрубки

DOI: 10.31857/S0044457X20080127

ВВЕДЕНИЕ

В последние несколько десятилетий исследованию различных форм титанатных наноматериалов посвящено большое количество работ. Эти материалы в зависимости от состава и структуры могут применяться в различных областях: энергетической, где предложено их использовать в литий-ионных и солнечных батареях; экологической для очистки воды и воздуха с применением сорбционных, фильтрационных и фотокаталитических процессов, в специальных покрытиях – фотохромных, обладающих контролируемой смачиваемостью, и фрикционных материалах [1–3]. Непосредственно оксид титана является наиболее изученным и востребованным фотокатализатором разложения органических загрязнителей. Ширина запрещенной зоны TiO_2 такова (3 эВ – рутила, 3,2 эВ – анатаза и 3,3 эВ – брукита), что в результате облучения ультрафиолетовым светом в нем происходит возбуждение электронно-дырочных пар. Этот процесс используется в солнечных элементах и различных фотокаталитических реакциях [4–8].

Однако поглощаемое оксидом титана излучение составляет всего 4–5% спектра солнечного света, поэтому основной задачей проводимых в настоящее время исследований является обеспечение поглощения в его видимой области. Этого можно достичь либо путем соответствующего смещения края поглощения, что характерно для сложных оксидов титана, либо путем сенсibilизации TiO_2 поверхностными добавками [9–12]. Одним из ключевых критериев, влияющих на каталитическую, фотокаталитическую и сорбционную активность материалов в гетерогенных процессах является размер и морфология частиц. Получение соединений в наноразмерном состоянии позволяет в десятки раз увеличить их удельную поверхность [13–15], а также в фотокаталитических реакциях снизить вероятность электрон-дырочной рекомбинации [1, 5, 16].

Проведенные авторами [17–20] исследования показали, что сложные слоистые полититанаты калия (ПТК) с общей формулой $K_2Ti_nO_{2n+1}$ проявляют высокие сорбционные и фотокаталитические свойства. Данные соединения благодаря своей структуре, представленной титан-кислородными полианионами и компенсирующими заряд катионами, расположенными в межслой-

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0044457X20080127 для авторизованных пользователей.

ном пространстве, обладают способностью к ионному обмену как с неорганическими, так и с органическими ионами. При этом, изменяя условия получения и модифицируя состав, можно получать наночастицы ПТК различной морфологии. Установлено, что атомы в плотноупакованных материалах, таких как нанопроволока, образуют трехмерную сеть октаэдров TiO_6 . Во время как полые материалы, например нанотрубки, образуют свитки из гофрированных слоев октаэдров TiO_6 , расположенных друг относительно друга на расстоянии $\sim 10 \text{ \AA}$ [21, 22]. Это явление приводит к существенному различию сорбционных свойств наноматериалов на основе ПТК различной морфологии и состава [1, 23, 24]. Авторами [20, 25] было показано, что аморфный ПТК с разной степенью протонирования, подвергнутый модифицированию путем интеркаляции ионами переходных металлов, проявляет сорбционную емкость по отношению к метиленовому голубому (МГ) от 16.7 до 51.1 мг/г. Поскольку в разных литературных источниках используется разная начальная концентрация, а также сорбционная емкость различных наноматериалов на основе ПТК изменяется в достаточно больших пределах, эффективность фотокаталитической активности можно сравнить по скорости деградации с кинетической моделью псевдопервого порядка, описываемой следующим уравнением:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = kt,$$

где C_0 – концентрация красителя в растворе после достижения адсорбционного равновесия в темноте, мг/л; C_t – концентрация красителя в растворе после экспонирования его на свету в присутствии фотокатализатора в течение отрезка времени t , мг/л; k – константа скорости фотораспада молекул красителя, адсорбированных на поверхности частиц фотокатализатора, мин^{-1} .

Значение k при облучении светом видимого диапазона для различных материалов на основе ПТК варьируется в интервале от 2.5×10^{-3} до $15.9 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, максимальное значение получено при модифицировании в растворе солей никеля [17, 25, 26]. При этом авторами [26] была отмечена меньшая эффективность фотокатализа допированных никелем наноматериалов в случае возбуждения ультрафиолетовым излучением.

В связи с этим интерес вызывает исследование сорбционных и фотокаталитических свойств наночастиц полититанатов калия, допированных различными катионами, в отношении органических красителей.

Получать наночастицы титанатов щелочных металлов можно различными способами: реакцией в расплаве солей [17, 24, 25], с использованием гидротермальной обработки [19, 27, 28], золь-гель

методом, из алкоксидов металлов [18]. Одним из наиболее эффективных методов получения является гидротермальный метод синтеза, который выполняют в автоклавах, заполненных концентрированным раствором щелочи. В подавляющем количестве работ в качестве гидротермальной среды используется раствор $NaOH$ [16]. При этом есть данные о том, что применение KOH в качестве щелочной среды может увеличить выход получаемых нанопорошков к исходной шихте практически до 100% [29].

Еще одним перспективным подходом к синтезу титанатов щелочных металлов, не применявшимся ранее для получения слоистых полититанатов калия, является метод пиролиза органосолевых композиций, позволяющий в ряде случаев за счет подбора соотношения восстановителя и окислителя в исходной композиции получать хорошо закристаллизованные продукты, с достаточно развитой удельной поверхностью [30].

Задачей настоящего исследования являлось получение наноматериалов на основе полититанатов калия, допированных ионами двух- и трехвалентных металлов с использованием гидротермального и цитратно-нитратного методов синтеза, а также изучение сорбционных и фотокаталитических свойств этих наноматериалов по отношению к метиленовому голубому.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов осуществляли двумя способами: соосаждением из водных растворов солей с последующей гидротермальной обработкой (ГТО) и методом пиролиза цитратно-нитратных композиций (ЦНС).

В качестве реактивов для приготовления исходных растворов использовали: $TiCl_4$ (“ос. ч.”), KNO_3 (“ос. ч.”), $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (“ос. ч.”), MgO (“ос. ч.”), $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (“х. ч.”), $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (“х. ч.”), $Ni_3(OH)_4CO_3 \cdot 4H_2O$ (“ч. д. а.”), $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (“ос. ч.”), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (“ч. д. а.”), $TiCl_4$ (“ос. ч.”). Раствор нитрата магния получали реакцией MgO с разбавленной HNO_3 (“ос. ч.”), а никель при ЦНС вводили в виде раствора цитрата, полученного реакцией карбоната никеля основно-го с лимонной кислотой ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, “ос. ч.”).

Для получения исходных прекурсоров для ГТО проводили осаждение гидроксидов с помощью NH_4OH (марки 23-5 “ос. ч.”) из смесей водных растворов тетраоксида титана и солей допирующих элементов. Соотношения солей выбирали таким образом, чтобы содержание допирующего компонента составляло 2.5 мол. % в пересчете на соответствующие оксиды. В зависимости от модифицирующего металла полученные образцы обозначали ГТО-Al, ГТО-Fe, ГТО-Cr, ГТО-Mg и ГТО-Ni. Допирующие элементы были выбраны

на основе ранее проведенных исследований, показавших изменение размеров и морфологии наночастиц при их введении [23]. Помимо этого модифицирование ПТК ионами железа, никеля и хрома способствует смещению края спектра поглощения в область видимого света [20, 25, 31]. Осаждение проводили при рН 9, после чего полученные осадки тщательно промывали от растворимых примесей дистиллированной водой и фильтровали до достижения отрицательной реакции на ионы хлора. Перед гидротермальной обработкой полученные составы высушивали при температуре 80°C в течение 3 ч и измельчали вручную в ступке. Соотношение воздушно-сухого порошка и 10 М водного раствора КОН составляло 1 г на 20 мл раствора, объем полученной суспензии выбирался таким образом, чтобы степень заполнения автоклава была равна 80% от его внутреннего объема. Образцы, полученные данным способом, подвергали гидротермальной обработке в течение 24 ч при температуре 180°C, давление в автоклаве составляло 10 МПа. После извлечения составы тщательно отмывали от остатков непрореагировавшей щелочи в дистиллированной воде до отрицательной реакции на фенолфталеин, затем сушили в термостате при температуре 100°C до полного высыхания.

Исходные смеси при использовании метода пиролиза цитратно-нитратных композиций получали по схеме, описанной в [30].

Соотношения металлов рассчитывали согласно стехиометрии $K_2M_{0.2}Ti_{3.85}O_9$ ($M = Al, Fe, Cr$) и $K_2M_{0.2}Ti_{3.95}O_9$ ($M = Mg, Ni$), что соответствовало соотношению оксидов $0.05 MO(M_2O_3) : 0.95 TiO_2$. В дальнейшем составы образцов в зависимости от допирующего металла обозначали ЦНС-Al, ЦНС-Fe, ЦНС-Cr, ЦНС-Mg, ЦНС-Ni. Необходимый объем лимонной кислоты определяли исходя из количества ионов азота в азотнокислых солях, входящих в состав смеси компонентов. Для полного восстановления азота, входящего в состав нитратов, необходимо чтобы выполнялось следующее соотношение:

$$n = \frac{5(\sum NO_3)}{m},$$

где n – количество молей восстановителя на 1 моль продукта, а m – число окисляемых связей в одной молекуле органического вещества (для лимонной кислоты $m = 20$). Были приготовлены составы с количеством восстановителя, соответствующим расчетному, т.е. с условным соотношением восстановителя и окислителя – $\varphi = 1.0$.

После растворения смеси в лимонной кислоте рН раствора доводили до 6.5 сильно разбавленным водным раствором аммиака, что приводило к образованию золя, который в процессе сушки при 80°C превращался в ксерогель. Порошки ис-

следуемых титанатов были получены сжиганием и последующей термообработкой в муфельной печи в атмосфере воздуха при температуре 650°C в течение 1 ч.

Фазовый анализ образцов на различных стадиях синтеза проводили методом рентгенофазового анализа (РФА), который осуществляли на дифрактометре ДРОН-3М с использованием CuK_{α} -излучения. Удельную площадь поверхности ($S_{уд}$) рассчитывали по методу Браннауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) на основании изотерм низкотемпературной сорбции–десорбции азота (Quantachrome NOVA 1200e, США). Дегазацию осуществляли при температуре 300°C в течение 3 ч.

Исследования микроструктуры порошков выполняли с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), совмещенной с микро-рентгеноспектральным анализом (МРСА) (Tescan MIRA 3).

Определение ширины запрещенной зоны (E_g) синтезированных образцов проводили на основании спектров диффузного отражения, полученных с использованием УФ-спектрометра с интегрирующей сферой Shimadzu UV2600 в интервале длин волн 220–850 нм, а также рассчитанных на их основе спектров функции Кубелки–Мунка. Измерения осуществляли с использованием порошковых образцов и $BaSO_4$ (“ч. д. а.”) в качестве эталона сравнения. Ширину запрещенной зоны E_g определяли экстраполяцией прямолинейных участков функции Кубелки–Мунка $F(R)$ до пересечения с осью E (энергия кванта света в эВ, $E = hc/\lambda$):

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R},$$

где R – коэффициент диффузного отражения.

Для изучения сорбционной и фотокаталитической активности полученных материалов в отношении органических красителей использовали МГ в качестве модельного. Исходный раствор красителя готовили, учитывая минимальное значение светопропускания, регистрируемого спектрофотометром ПЭ-5400 УФ. Для МГ концентрация исходного раствора была выбрана равной 210 мг/л.

Исходный раствор красителя отбирали пипеткой в объеме 5 мл и приливали в кварцевую кювету спектрофотометра, в которую предварительно насыпали 0.015 г исследуемого состава. Сразу после добавления исходного раствора кювету помещали в спектрофотометр и выполняли два экспериментальных измерения. В первом случае кювету оставляли в приборе, где проводилось измерение светопропускания конечного раствора каждые 2 с в течение 60 мин. Во втором случае конечный раствор облучали УФ-лампой ближнего УФ-спектра

Таблица 1. Текстульные и некоторые физико-химические свойства полученных материалов

Состав образца	Количество метиленового синего, удаленного из водного раствора, в зависимости от массы образца, мг/г		Ширина запрещенной зоны, эВ	Удельная поверхность, м ² /г	Средний диаметр пор, нм
	за счет сорбции	за счет фотокатализа			
ГТО-TiO ₂	62.18 ± 0.43	63.34 ± 0.43	3.55 ± 0.06	278.99 ± 5.58	17.37
ГТО-Al	64.55 ± 0.45	65.49 ± 0.45	3.53 ± 0.06	272.49 ± 5.45	13.68
ГТО-Fe	63.50 ± 0.43	62.97 ± 0.43	2.72 ± 0.06 2.97 ± 0.06	278.79 ± 5.58	13.63
ГТО-Cr	40.83 ± 0.33	43.12 ± 0.30	3.56 ± 0.06	298.87 ± 5.98	3.52
ГТО-Mg	63.48 ± 0.44	62.86 ± 0.43	3.53 ± 0.06	284.18 ± 5.68	13.66
ГТО-Ni	63.89 ± 0.43	60.80 ± 0.42	3.46 ± 0.06	304.07 ± 6.08	11.26
ЦНС-Al	9.16 ± 0.19	16.40 ± 0.20	3.46 ± 0.06	6.30 ± 1.19	—
ЦНС-Fe	31.38 ± 0.27	36.91 ± 0.28	2.94 ± 0.06	13.21 ± 3.84	—
ЦНС-Cr	15.28 ± 0.20	20.78 ± 0.21	2.59 ± 0.06 3.00 ± 0.06	10.75 ± 2.04	—
ЦНС-Mg	13.32 ± 0.20	20.55 ± 0.22	3.56 ± 0.06	10.98 ± 2.06	—
ЦНС-Ni	5.27 ± 0.15	9.08 ± 0.18	2.78 ± 0.06	5.80 ± 1.10	—

(тип 3, мощность 20 Вт) и выполняли серию измерений: 10 измерений каждые 30 с, 10 измерений каждую минуту и 10 измерений каждые 5 мин. Затем полученные данные по светопропусканию обрабатывали с учетом заранее построенных градуировочных графиков, при этом величина относительной погрешности $\Delta C/C_0$ составляла 0.15%.

Исходя из полученных данных рассчитывали сорбционную емкость (q , мг/г) по формуле:

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m},$$

где C_0 – концентрация красителя в исходном растворе, мг/л; C – концентрация красителя после сорбции, мг/л; V – объем раствора красителя, в который помещен сорбент, л; m – масса сорбен-

та, г. Итоговые данные представлены в табл. 1. Погрешность расчетов составляла от 1 до 3%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Порошки, полученные гидротермальной обработкой, согласно данным РФА и СЭМ, представляли собой наночастицы ПТК (рис. 1а, 2) [26]. При получении образцов цитратно-нитратным методом формировались двухфазные керамические материалы, содержащие кристаллические фазы со структурой типа голландита ($K_2M_xTi_{8-x}O_{16}$) в смеси с $K_2Ti_6O_{13}$ (рис. 1б).

Одним из ключевых факторов, влияющих на эффективность использования материалов в сорбционных и каталитических процессах, явля-

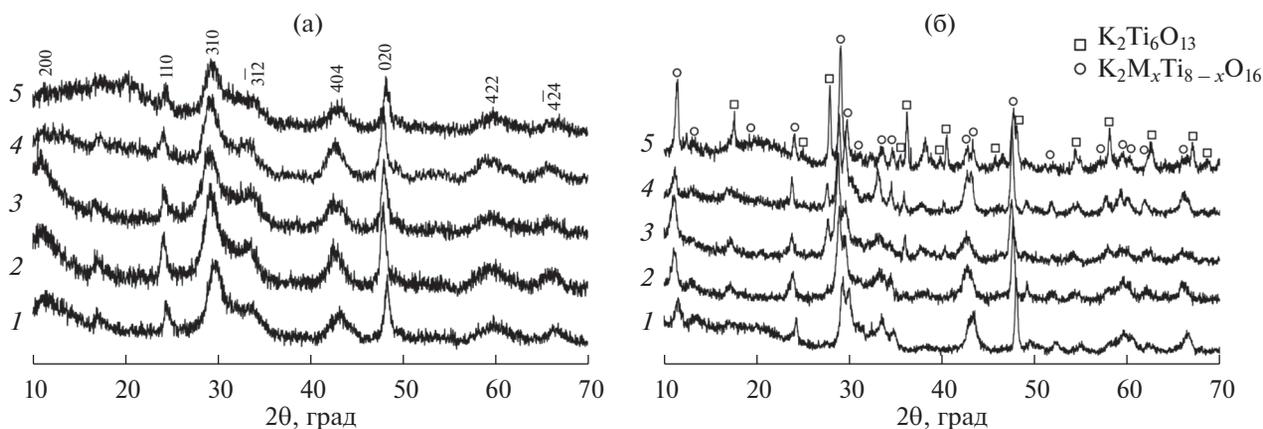


Рис. 1. Дифрактограммы образцов: ГТО-М (а), ЦНС-М (б), где М = Al (1), Fe (2), Cr (3), Mg (4) и Ni (5).

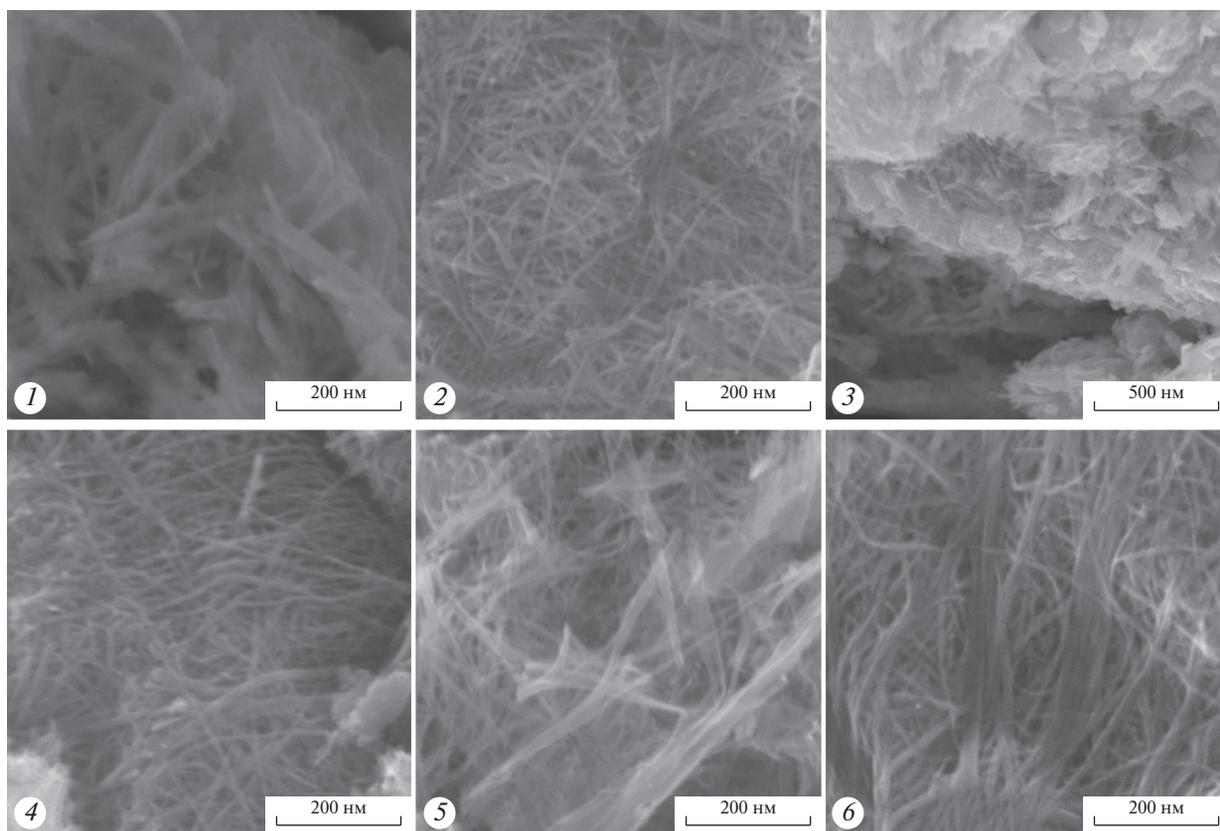


Рис. 2. Микрофотографии образцов ГТО-М, где М = Al (1), Fe (2), Cr (3), Mg (4), Ni (5) и $\text{TiO}(\text{OH})_2$ (6), синтезированных методом соосаждения с последующей гидротермальной обработкой в 10 М растворе КОН.

ется их удельная поверхность. Использование гидротермальной обработки позволило получить наночастицы различных размеров и морфологии (рис. 2) с высокоразвитой удельной поверхностью ($S_{\text{уд}} \approx 270\text{--}304 \text{ м}^2/\text{г}$ (табл. 1 и рис. S1)). При этом в большинстве полученных составов после гидротермальной обработки формировались квазиодномерные наночастицы с внешним диаметром $\sim 10\text{--}20 \text{ нм}$ и средней длиной $>700 \text{ нм}$ (трубки, висеры, проволоки), в то время как в образцах, содержащих хром, наблюдались плотноупакованные агрегаты наночастиц пластинчатой формы. На основании микрорентгеноспектрального анализа установлено, что молярное соотношение образцов данной серии составило: $[\text{TiO}_2]/[\text{K}_2\text{O}] \approx 6.4\text{--}7$.

Применение пиролиза цитратно-нитратных композиций при синтезе приводило к формированию образцов со значительно меньшей удельной поверхностью, которая находилась в пределах от 5.8 до $13.2 \text{ м}^2/\text{г}$.

Для всех составов, синтезированных гидротермальным методом, наблюдалось высокое значение сорбционной емкости МГ. При этом допирование наночастиц рассматриваемыми металлами, за исключением хрома, приводило к ее увеличе-

нию по сравнению с образцами, полученными из чистого осадка $\text{TiO}(\text{OH})_2$ (рис. 3). Данный факт связан с различием в их морфологии.

Следует отметить, что при облучении ультрафиолетовой лампой всех образцов, синтезированных с использованием гидротермальной обработки, не происходило существенного изменения концентрации красителя во времени по сравнению с кривыми, полученными без облучения. Данный эффект, возможно, проявлялся из-за большой адсорбции красителя на поверхности наночастиц, что препятствовало процессу облучения и образованию электрон-дырочных пар на поверхности. Поэтому можно говорить о сорбции как о лимитирующей стадии при использовании данных наночастиц и незначительной роли фотокатализа в обесцвечивании рассматриваемого раствора.

Для образцов, синтезированных цитратно-нитратным методом, наблюдались значительно меньшие величины сорбции красителя из раствора, что, вероятно, связано с большим размером частиц получившихся материалов и различием в их фазовом составе. Однако при облучении данных образцов УФ-лампой во всех случаях происходило уменьшение концентрации красителя в

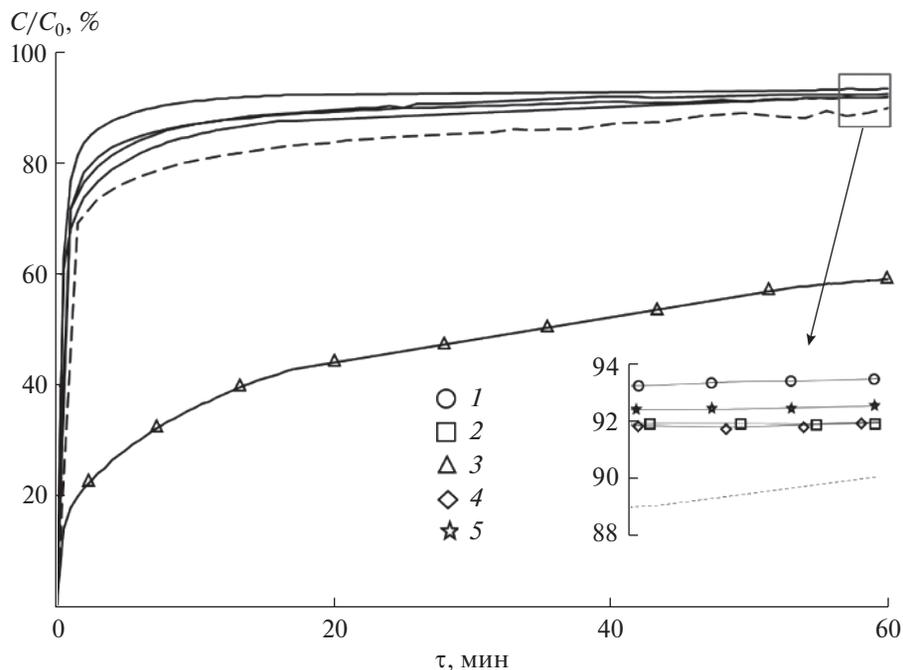


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции метиленового голубого образцами состава ГТО-М, где М = Al (1), Fe (2), Cr (3), Mg (4) и Ni (5) (сплошная линия), и гидроксида титана при гидротермальной обработке (пунктирная линия).

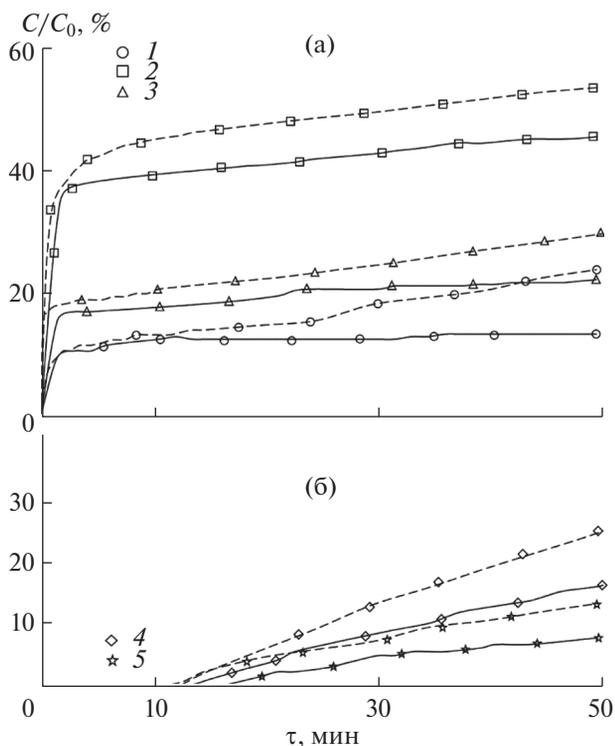


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции метиленового голубого образцами состава: а – ЦНС-Al (1), ЦНС-Fe (2) и ЦНС-Cr (3), б – ЦНС-Mg (4) и ЦНС-Ni (5), сплошная линия – необлученные растворы, пунктирная – облученные УФ-лампой.

растворе по сравнению со значениями концентрации, полученными без облучения (рис. 4).

Для составов, полученных гидротермальной обработкой, значение функции Кубелки–Мунка существенно больше, чем для синтезированных цитратно-нитратным методом, что объясняется меньшим размером получаемых частиц и, как следствие, уменьшением их рассеивающей способности (рис. 5). Следует отметить, что образование в электронной структуре получаемых соединений различных вариантов электронных переходов, смещенных в область видимого спектра, характерно для образцов с добавлением Fe ($E_g = 2.96$ эВ), полученных обоими методами, и при введении Ni и Cr при цитратно-нитратном синтезе ($E_g = 2.78$ и 2.59 эВ соответственно). Для всех остальных составов значение ширины запрещенной зоны $E_g \approx 3.45$ эВ, что характерно для недопированных наночастиц ПТК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гидротермальной обработкой соосажденных гидроксидов получены наночастицы различной морфологии, допированные рядом двух- и трехвалентных металлов. Показано, что введение всех рассмотренных металлов, кроме хрома, приводит к небольшому, примерно на 1.5–2%, увеличению сорбционной емкости по сравнению с наночастицами, полученными из чистого осадка $\text{TiO}(\text{OH})_2$. Наибольшее значение $q = 64.55 \pm 0.45$ мг/г проде-

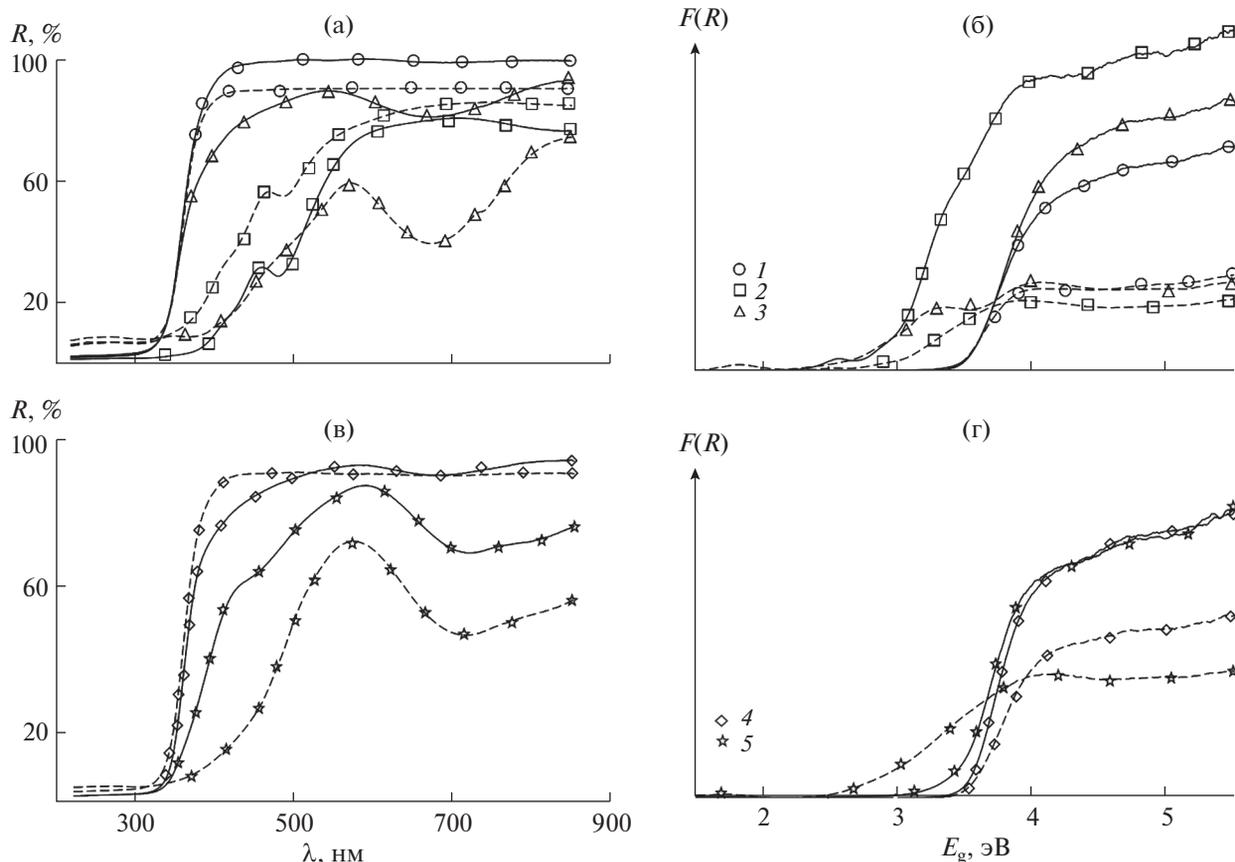


Рис. 5. Спектры диффузного отражения (а, в) и графики функции Кубелки–Мунка (б, г) для образцов ГТО-М (сплошные линии) и ЦНС-М (пунктирные линии), где М = Al (1), Fe (2), Cr (3), Mg (4) и Ni (5).

монстрировал образец ГТО-Al. Показано, что применение цитратно-нитратного метода синтеза для получения порошков исследуемых систем приводит к формированию смеси полтитанатов со структурой типа голландита и $K_2Ti_6O_{13}$, которые проявляют фотокаталитическую активность в реакции разложения модельного красителя при облучении светом, включающим ближний ультрафиолет. В зависимости от состава образца фотовозбуждение вызывает увеличение значения $\Delta C/C_0$ на 5.5–10.5% за 1 ч экспонирования, что соответствует $k \approx 1.2\text{--}3.2 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Наибольшую фотокаталитическую активность проявил образец ЦНС-Fe, что может быть связано с его зонным строением ($E_g = 2.96 \text{ эВ}$) и наибольшей величиной удельной поверхности среди составов данной серии.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Е.Ю. Бразовскую и Т.В. Хамову за помощь в исследовании текстурных характеристик образцов, а также Н.Ю. Ульянову за съемку спектров диффузного отражения (ИХС РАН).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90108_Аспиранты.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. Изотерма сорбции/десорбции азота и распределение пор по размерам для образцов ГТО-М, где М = Al, Fe, Cr, Mg, Ni и TiO(OH).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhang Y., Jiang Z., Huang J. et al. // RSC Adv. 2015. V. 97. P. 79479. <https://doi.org/10.1039/C5RA11298B>
- Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 5. P. 680. [Опра Д.П., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 5. С. 553. <https://doi.org/10.1134/S0036023619050140>]
- Feng X., Diao X., Shi Y. et al. // Wear. 2006. V. 261. P. 1208. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.03.005>

4. *Banfield J.F., Veblen D.R., Smith J.* // *Am. Mineral.* 1991. V. 76. № 3. P. 343.
[https://doi.org/0003-004X/91/03044343\\$02.00](https://doi.org/0003-004X/91/03044343$02.00)
5. *Chen X., Mao S.S.* // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. № 7. P. 2891.
<https://doi.org/10.1021/cr0500535>
6. *Bach U., Tachibana Y., Moser J.E. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. № 32. P. 7445.
<https://doi.org/10.1021/ja9915403>
7. *Park N.G., van de Lagemaat J., Frank A.J.* // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. P. 8989.
<https://doi.org/10.1021/jp9943651>
8. *Carp O., Huisman C.L., Reller A.W.* // *Prog. Solid State Chem.* 2004. V. 32. № 1–2. P. 33.
<https://doi.org/10.1016/j.progsolidst-chem.2004.08.001>
9. *Liu C., Sun T., Wu L. et al.* // *Appl. Catal., B.* 2015. V. 170. P. 17.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.026>
10. *Wang X., Tang Y., Liw M.Y. et al.* // *Appl. Catal., A.* 2011. V. 409–410. P. 257.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.10.011>
11. *Xu X.G., Ding X., Chen Q. et al.* // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 2006. V. 73. № 16. P. 165403.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.165403>
12. *Здравков А.В., Горбунова М.А., Волкова А.В. и др.* // *ЖОХ.* 2018. Т. 88. № 3. С. 502. [*Zdravkov A.V., Gorbunova V.A., Volkova A.V. et al.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. V. 88. N 3. P. 528.
<https://doi.org/10.1134/S1070363218030210>]
13. *Zlobin V.V., Krasilin A.A., Almjashveva O.V.* // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2019. V. 10. № 6. P. 733.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-6-733-739>
14. *Zherebtsov D.A., Kulikovskikh S.A., Viktorov V.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 2. P. 165. [*Жедебцов Д.А., Куликовских С.А., Викторов В.В. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2019. Т. 64. № 2. С. 132.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023619020220>
15. *Zakharova G.S., Fattakhova Z.A., Andreikov E.I. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 3. P. 283. [*Захарова Г.С., Фаттахова З.А., Андрейков Е.И. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2019. Т. 64. № 3. С. 229.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023619030227>
16. *Vavykin V., Walsh F.C.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009. V. 2009. № 8. P. 977.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200801122>
17. *Wang Q., Zhang B., Lu X. et al.* // *Catal. Sci. Technol.* 2018. V. 8. P. 6180.
<https://doi.org/10.1039/C8CY01684D>
18. *Garay-Rodríguez L.F., Torres-Martínez L.M.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2019. V. 91. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/s10971-019-05138-5>
19. *Abdul Rahman N.R., Muniandy L., Adam F. et al.* // *J. Photochem. Photobiol., A.* 2019. V. 375. P. 219.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.02.020>
20. *Gorokhovskiy A.V., Tretyachenko E.V., Vikulova M.A. et al.* // *Theor. Exp. Chem.* 2013. V. 49. № 4. P. 224. [*Гороховский А.В., Третьяченко Е.В., Викулова М.А. и др.* // *Теорет. и эксперим. химия.* 2013. Т. 49. № 4. С. 211.]
<https://doi.org/10.1007/s11237-013-9319-5>
21. *Sasaki T., Kooli F., Iida M. et al.* // *Chem. Mater.* 1998. V. 10. № 12. P. 4123.
<https://doi.org/10.1021/cm980535f>
22. *Pradhan S.K., Mao Y., Wong S.S. et al.* // *Chem. Mater.* 2007. V. 19. № 25. P. 6180.
<https://doi.org/10.1021/cm7019069>
23. *Sinelshchikova O.Yu., Petrov S.A., Besprozvannykh N.V. et al.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2013. V. 68. № 3. P. 495.
<https://doi.org/10.1007/s10971-013-2988-7>
24. *Escobedo Bretado M.A., González Lozano M.A., Collins Martínez V. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. № 24. P. 12470.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.085>
25. *Gorokhovskiy A.V., Kosobudskii I.D., Tretyachenko E.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011. V. 56. № 11. P. 1693. [*Гороховский А.В., Кособудский И.Д., Третьяченко Е.В. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2011. Т. 56. № 11. С. 1775.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023611110088>
26. *Gorokhovskiy A.V., Tretyachenko E.V., Vikulova M.A.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2013. V. 86. № 3. P. 343. [*Гороховский А.В., Третьяченко Е.В., Викулова М.А. и др.* // *ЖПХ.* 2013. Т. 86. № 3. P. 371.]
<https://doi.org/10.1134/S1070427213030099>
27. *Wang B.L., Chen Q., Wang R.H. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* 2003. V. 376. P. 726.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)01068-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)01068-6)
28. *Conceição D.S., Ferreira D.P., Graça C.A.L. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 392. P. 418.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.067>
29. *Vavykin D.V., Cressey B., Light M. et al.* // *Nanotechnology.* 2008. V. 19. № 27. P. 275604.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/27/275604>
30. *Sinelshchikova O.Y., Maslennikova T.P., Besprozvannykh N.V. et al.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. № 4. P. 549. [*Синельщикова О.Ю., Масленикова Т.П., Беспрозванных Н.В. и др.* // *ЖПХ.* 2019. Т. 92. № 4. С. 510.]
<https://doi.org/10.1134/S1070427219040116>
31. *Ковалева Д.С., Третьяченко Е.В., Гороховский А.В. и др.* // *Перспективные материалы.* 2011. № 11. С. 462.