

УДК 532.135

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ТЕТРААЦЕТАТА ТИТАНИЛА КАЛЬЦИЯ И ТЕТРАГИДРОКСОТИТАНИЛА КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ РАСТВОРНЫМИ МЕТОДАМИ

© 2020 г. К. В. Иванов¹, *, О. В. Алексеева¹, А. В. Агафонов¹

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

*e-mail: ivk@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 23.05.2019 г.

После доработки 03.10.2019 г.

Принята к публикации 20.11.2019 г.

Проведен сравнительный анализ влияния кислой и щелочной сред синтеза на особенности структуры материалов, их сорбционные характеристики в процессе термической обработки предшественника титаната кальция. Показано влияние среды жидкофазного синтеза на фотокаталитическую активность CaTiO_3 и его предшественника.

Ключевые слова: титанат кальция, синтез, мезопоры, наноматериалы, фотокаталитическая активность

DOI: 10.31857/S0002337X20040065

ВВЕДЕНИЕ

Синтез высокодисперсных порошков титана кальция является объектом постоянного внимания исследователей [1–7]. Технологическая привлекательность титаната кальция обусловлена возможностью его применения в качестве основы для создания керамических материалов, необходимых для изготовления конденсаторов, запоминающих устройств, микроэлектроники, СВЧ-устройств, а также как компонентов фотоэлементов для замены кремния в солнечных батареях, что позволяет резко снизить материальные затраты на их производство [8–10]. Благодаря биосовместимости титанат кальция является перспективным материалом в медицине для использования в качестве имплантов. В последние десятилетия особый интерес вызывает исследование фотоактивности титаната кальция. Это связано с поиском новых недорогих материалов для элементов солнечных батарей [11]. Исследования фотокаталитической активности перовскитов сосредоточены в основном на системах на основе титанатов стронция и бария с различной степенью замещения ионов щелочноземельных металлов ионами кальция [12–18]. Однако собственно фотокаталитическая активность CaTiO_3 практически не изучена.

Использование титаната кальция в вышеперечисленных областях предъявляет ряд требований к его физико-химическим свойствам. Наиболее

важными являются высокая степень чистоты, развитая площадь поверхности, ультрадисперсный состав частиц, однородный фазовый состав, орторомбическая сингония и кристалличность [17–20].

Методы получения титаната кальция в первом приближении можно разделить на твердофазные и жидкофазные. К твердофазным можно отнести механохимическую активацию [10, 21], твердофазное спекание [22, 23], к жидкофазным – золь–гель, соосаждение, низкотемпературный, а также ряд других методов [2, 3, 14, 15, 24]. Наибольший интерес вызывают жидкофазные методы синтеза, которые позволяют наиболее четко регулировать физико-химические параметры синтезируемого материала и получать образцы высокой степени чистоты.

Ранее показано, что в зависимости от применяемого метода жидкофазного синтеза кристаллическая структура и морфология получаемых порошков титанатов щелочноземельных металлов могут существенно различаться [25–27]. Представляло интерес проследить влияние метода синтеза, а также термической обработки получаемых материалов на фотокаталитическую активность формируемого титаната кальция.

Целью данной работы являлось исследование влияния условий жидкофазного синтеза золь–гель-методом в уксусно-кислой среде и соосажде-

нием в аммиачной среде на физико-химические характеристики и фотокаталитическую активность порошков титаната кальция, формируемых в процессе последующей термической обработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Жидкофазный синтез в кислой среде проводили следующим образом: к 2.5 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$ приливали уксусную кислоту в избытке (~17 г) при непрерывном перемешивании и температуре 70°C. Затем по каплям добавляли $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$ в количестве 11.49 г. Полученный раствор тетраацетата титанила кальция (ТАТК) в течение 3 ч перемешивали при 70°C. Далее полученный раствор высушивали при 100°C. В процессе сушки наблюдался переход золя в гелеобразное состояние, что вызвано удалением растворителя. Дальнейшая сушка приводит к разрушению геля и переходу его в порошкообразное состояние. Аналогичным образом синтезировали в щелочной среде тетрагидроксотитанил кальция (ТГТК). Для создания щелочной среды использовали 25%-ный раствор аммиака. Методика синтеза и основные физико-химические характеристики ТГТК описаны ранее [28]. Все реагенты для проведения синтезов были приобретены в SIGMA-Aldrich.

Высушенные до постоянной массы при 100°C порошки отжигали при температурах 200, 400, 600 и 800°C. Полученные образцы были исследованы с помощью ряда физико-химических методов исследования.

Морфология порошков была проанализирована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (микроскоп VEGA3 SBH TESCAN с приставкой для элементного анализа) при напряжении 5.0 кВ. Размер частиц был установлен с помощью лазерного дифракционного анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments) в диапазоне от 0.3 нм до 10 мкм. Для исследования распределения частиц по размерам порошки предварительно обрабатывали в ультразвуковой ванне в среде изопропилового спирта в течение 1 ч с целью разрушения агломератов. Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной (77 К) адсорбции и десорбции паров азота на высокоскоростном газовом сорбционном анализаторе NOVA 1200e. Площадь поверхности вычисляли методом БЭТ из изотерм адсорбции. Общий объем пор и их распределение по размерам рассчитаны с применением модели ВЖН. Термический анализ синтезированного порошка был проведен на NETZSCH STA 409 C/CD. Рентгенофазовый анализ синтезированных порошков был выполнен на дифрактометре ДРОН-2 с излучением CuK_α и напряжением 40 кВ.

Фоторазложение красителей осуществляли на установке, состоящей из источника ультрафиоле-

тового излучения — ртутной лампы высокого давления мощностью 250 Вт с максимумом излучения при 365 нм.

Реакционная емкость представляла собой цилиндрический сосуд объемом 800 мл, внутри которого помещалась водоохлаждаемая кварцевая рубашка. В середине кварцевой рубашки, по ее центру, располагалась лампа. На дне реактора находилась магнитная мешалка, которая обеспечивала эффективное перемешивание реакционной массы. Воздух, продуваемый через реакционный раствор, подводили со дна, чтобы обеспечить постоянную концентрацию растворенного кислорода. Концентрацию красителей в растворах определяли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре T70+ UV/VIS Spectrometer PG Instrument Ltd после отбора и центрифугирования аликвоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения порошков ТАТК и ТГТК, отожженных при 800°C. Порошки представляют собой полидисперсные частицы размером 150–300 нм в виде агломератов микрометрического размера. Изображения позволяют предположить, что исследуемые порошки имеют высокоразвитую (пористую) структуру.

На рис. 2 представлены результаты распределения частиц, из которых состоят агломераты порошков ТАТК и ТГТК, термически обработанных при температурах от 100 до 800°C, по размерам. Как видно из рис. 2, с ростом температуры обжига средний размер частиц увеличился от 99 до 290 нм — для порошков, синтезированных в щелочной, и от 121 до 398 нм — в кислой среде. Следует отметить, что размер частиц порошков, синтезированных в щелочной среде, меньше, чем синтезированных в кислой среде. Увеличение размера частиц полученных порошков с ростом температуры связано с их спеканием, образованием агломератов и особенностями формирования кристаллической фазы.

Сорбционные характеристики синтезированных порошков были получены по результатам адсорбции и десорбции паров азота при 77 К. На рис. 3 в качестве примера приведены изотермы адсорбции паров азота на образцах, полученных в щелочной и кислой средах, прокаленных при 100 и 800°C. Данные изотермы имеют петлю гистерезиса, что обусловлено объемной конденсацией пара в капиллярах пористого материала, т.е. опорожнение капилляра происходит при меньшем давлении, чем его заполнение. По классификации IUPAC, такой вид изотерм обычно свойственен непористым или макропористым твердым телам, имеющим клиновидные (рис. 3а) и щелевидные (рис. 3б) поры [29].

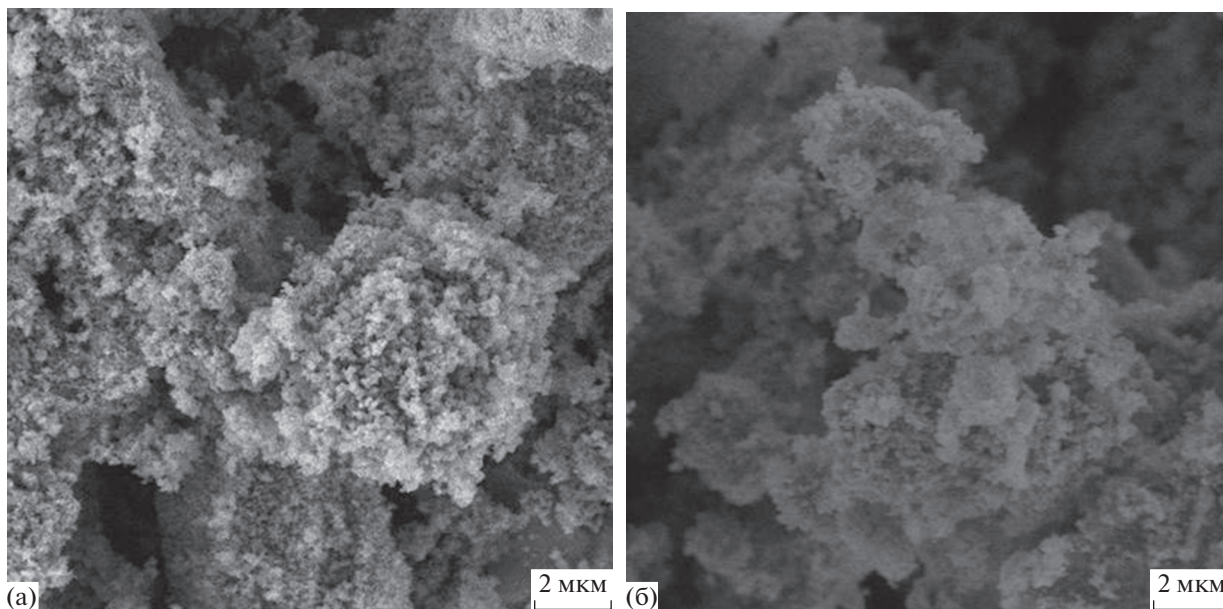


Рис. 1. Снимки СЭМ порошков, полученных в кислой (а), щелочной (б) средах, прокаленных при 800°C.

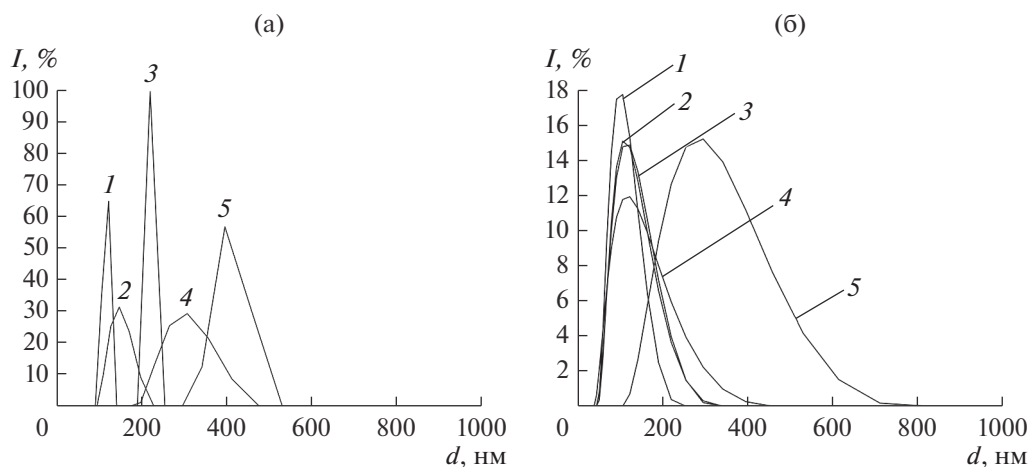


Рис. 2. Распределение частиц порошков, полученных в кислой (а), щелочной (б) средах, по размерам: 1–121 нм при 100°C (1), 150 нм при 200°C (2), 220 нм при 400°C (3), 307 нм при 600°C (4) и 398 нм при 800°C (5) (а); 99 нм при 100°C (1), 110 нм при 200°C (2), 114 нм при 400°C (3), 120 нм при 600°C (4) и 290 нм при 800°C (5) (б).

На основании изотерм сорбции и десорбции были определены общая удельная поверхность и диаметр пор порошков ТАТК и ТГТК. Полученные данные представлены в табл. 1 и 2. Видно, что площадь удельной поверхности порошка ТГТК с повышением температуры прокаливания уменьшается, что, по-видимому, обусловлено спеканием частиц, приводящим к росту агломератов и уменьшению объема пор. Для порошка ТАТК наблюдается обратная тенденция. Увеличение температуры прокаливания до 400°C приводит к росту удельной площади поверхности, что связано с удалением органических включений из структу-

ры материала, при этом формируется развитая площадь поверхности. Дальнейшая термическая обработка образцов приводит к снижению удельной площади поверхности. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что исследуемые порошки имеют мезопористую структуру [30].

Термический анализ синтезированных образцов позволил детально рассмотреть тепловые процессы, протекающие при термодеструкции. Результаты термогравиметрического анализа синтезированного порошка ТАТК представлены на рис. 4а. На ТГ-кривой можно выделить три этапа.

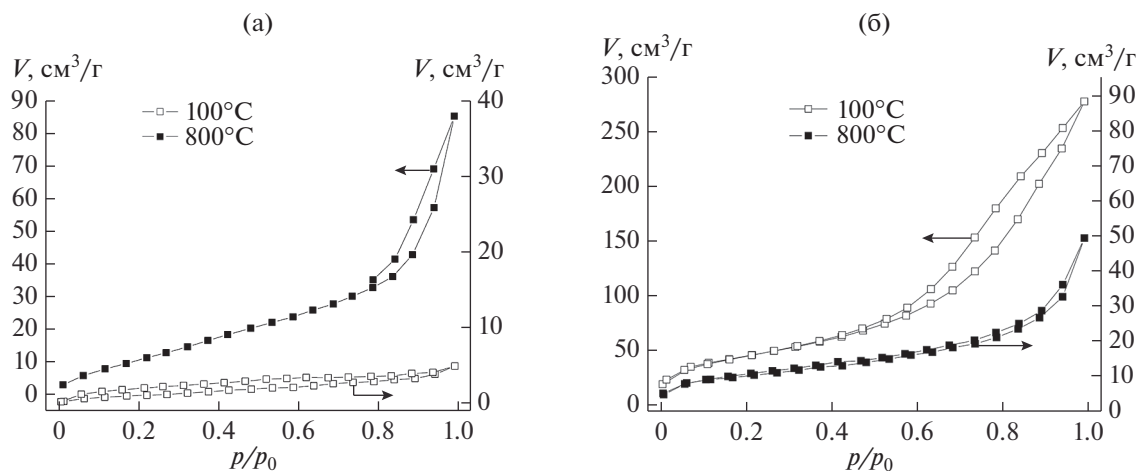


Рис. 3. Изотермы сорбции–десорбции азота на образцах, полученных в кислой (а) и щелочной (б) средах при 100 и 800°C.

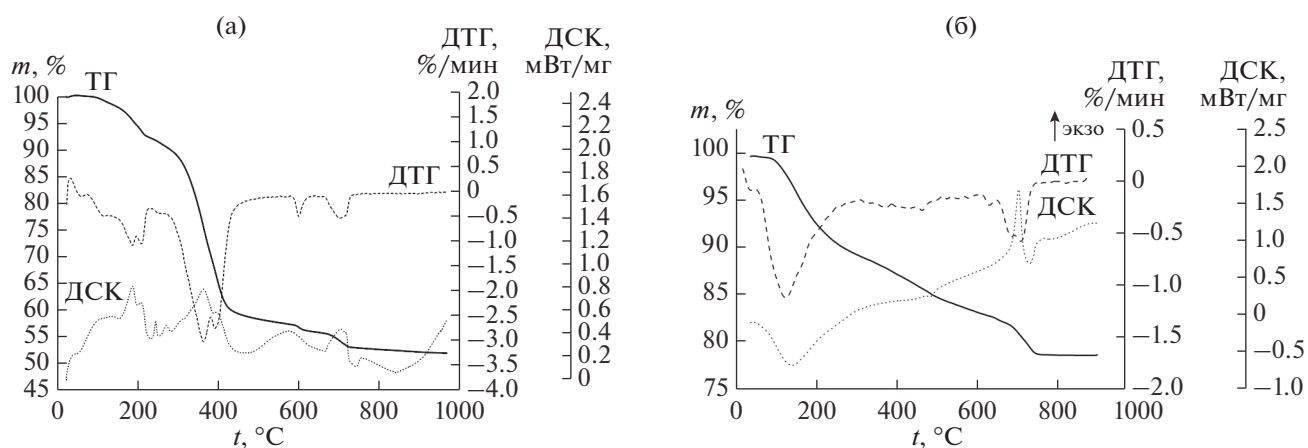


Рис. 4. Результаты термического анализа порошков, синтезированных в кислой (а) и щелочной (б) средах.

Первый этап – нагрев образца до температуры порядка 250°C, сопровождающийся потерей 9% массы, что связано с удалением остатков влаги и ацетатных групп. Участок на кривой от 250 до 500°C (второй этап) обусловлен убылью массы (33%) вследствие разложения комплексов изобутилата титана с уксусной кислотой до диоксида титана и продуктов деструкции органических соединений. Последующее изменение массы образца (третий этап) на участке кривой ТГ при 500–800°C характеризует разложение карбоната каль-

ция, присутствующего в виде промежуточного продукта, и образование непосредственно титаната кальция. На это указывает фазовый переход, наблюдаемый на ДСК-кривой при 770°C, когда убыль массы материала остается неизменной. Общая убыль массы образца составила 48%.

На ТГ-кривой порошка ТГТК (рис. 4б) также можно выделить 3 участка. На первом участке в интервале температур 25–250°C наблюдается удаление адсорбционной воды и CO, адсорбирован-

Таблица 1. Адсорбционные характеристики порошков, полученных в кислой среде

$t, ^\circ\text{C}$	100	200	400	600	800
$S, \text{ м}^2/\text{г}$ (БЭТ)	4	12	83	54	48
$D_{\text{пор}}, \text{ нм}$ (ВЛН)	4.0	3.5	3.6	4.0	3.2
$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$ (ВЛН)	0.006	0.014	0.093	0.083	0.125

Таблица 2. Адсорбционные характеристики порошков, полученных в щелочной среде

$t, ^\circ\text{C}$	100	200	400	600	800
$S, \text{ м}^2/\text{г}$ (БЭТ)	166	140	129	117	35
$D_{\text{пор}}, \text{ нм}$ (ВН)	6.16	6.21	7.23	24.46	3.14
$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$ (ВН)	0.44	0.39	0.36	0.30	0.07

ного из воздуха. Убыль массы составила 10%. Второй участок в интервале температур 250–500°C обусловлен удалением оставшегося CO , а также гидроксоформ, входящих в состав синтезированного порошка. Убыль массы – 6%. Третий участок в интервале температур 500–800°C, согласно результатам ДСК, позволяет предположить, что в материале происходит фазовый переход второго рода, при этом также наблюдается удаление карбонатных групп. Группы CO_3^{2-} формируются в результате взаимодействия с CO_2 , находящимся в воздухе. Общая потеря массы образца – 22%.

На рис. 5 представлены дифрактограммы термически обработанных порошков. Для порошка ТАТК (рис. 5а) фаза титаната кальция начинает формироваться при 600°C, но полная кристаллизация CaTiO_3 не завершается и при 800°C. На всех этапах термической обработки порошка наблюдается присутствие включений в виде карбоната кальция и диоксида титана. При этом TiO_2 находится преимущественно в фазе анатаза ($2\theta = 37.56^\circ$) и брукита. Появление рефлексов при 800°C в областях $2\theta = 21.06^\circ, 35.99^\circ, 48.52^\circ, 57.42^\circ, 63.08^\circ$ отно-

сится к CaCO_3 , при $2\theta = 32.27^\circ$ и 67.53° – к CaO . Рефлексы при $2\theta = 25.37^\circ, 31.87^\circ, 37.56^\circ, 44.89^\circ, 64.11^\circ$ соответствуют TiO_2 ; при $2\theta = 24.38^\circ, 33.19^\circ, 47.94^\circ, 54.03^\circ, 59.68^\circ, 70.14^\circ$ – CaTiO_3 .

Дифрактограммы порошка ТГТК в процессе термической обработки (рис. 5б) показывают, что формирование титаната кальция происходит при температуре порядка 600°C. В отличие от порошка, синтезированного в кислой среде, в данном случае формирование фазы CaTiO_3 завершается при 800°C. Кроме формирующейся фазы титаната кальция, которой соответствуют рефлексы $2\theta = 23.07^\circ, 33.4^\circ, 47.52^\circ, 59.68^\circ, 69.21^\circ$, на рентгенограммах наблюдается присутствие CaCO_3 в виде примеси ($2\theta = 29.41^\circ$). С ростом температуры обработки количество примеси уменьшается, при этом происходит спекание образованных оксидов кальция и титана [31]. Размер кристаллитов термически обработанных порошков ТАТК и ТГТК, рассчитанные по уравнению Шеррера ($D = 0.94\lambda / (B \cos\theta)$) при 800°C, составил 14 и 21.34 нм.

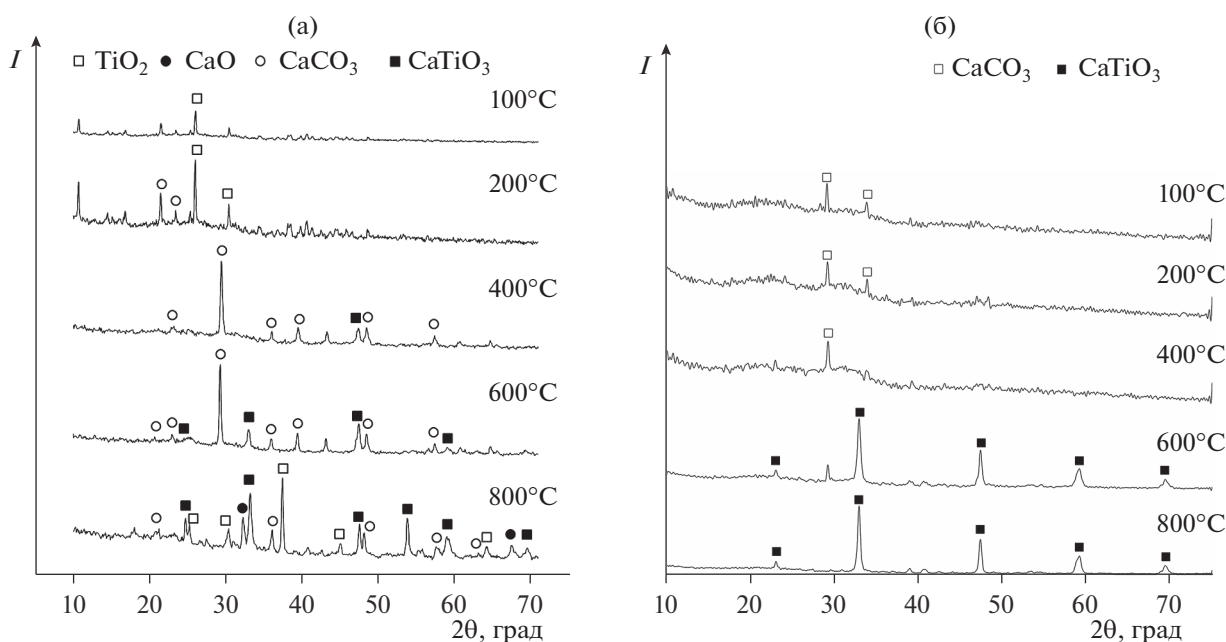


Рис. 5. Дифрактограммы порошков, полученных в кислой (а) и щелочной (б) средах, после термообработки при различных температурах.

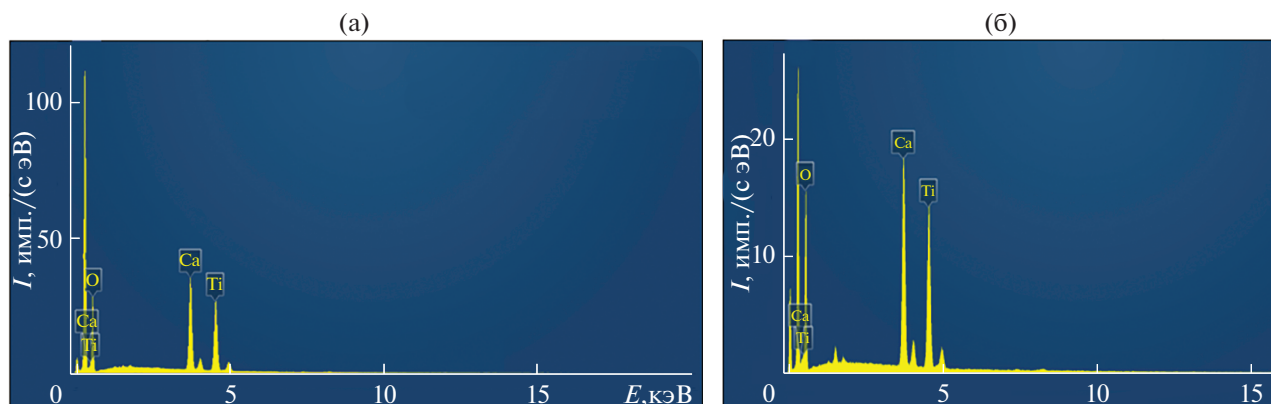
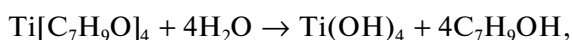


Рис. 6. Элементный анализ порошков ТАТК (а) и ТГТК (б), прокаленных при 800°C.

Элементный анализ (рис. 6) позволил установить, что в прокаленных при 800°C порошках ТАТК и ТГТК присутствуют только Ca, Ti и O.

На основании полученных данных можно сделать предположение о реакциях, протекающих при синтезе и последующей термической обработке порошков, полученных в кислой и щелочной средах [28].

В щелочной среде возможно протекание следующих реакций:



В качестве побочных реакций, протекающих при последующей термообработке порошка, может быть частичное взаимодействие гидроксидов кальция с диоксидом углерода, находящимся в воздухе, и взаимодействие сформировавшихся оксидов:

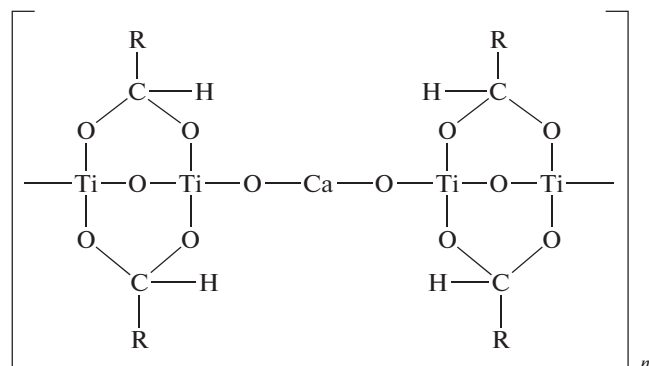
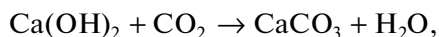
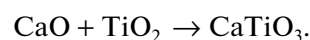
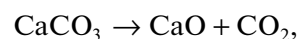
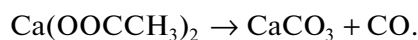


Рис. 7. Бидентатная мостиковая структура ацилатного комплекса тетрабутилата титана с гидроксидом кальция.

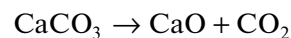


В кислой среде взаимодействие буюксида титана с ледяной уксусной кислотой приводит к формированию геля за счет образования полиядерных комплексов, в которых в качестве лигандов выступают бидентатные ацетат-ионы (рис. 7) [32]. При растворении гидроксида кальция в ледяной уксусной кислоте образуется ацетат кальция. По-видимому, он встраивается в структуру ацилатного комплекса титана [32, 33].

Термообработка порошков приводит к их разложению. Термическое разложение ацилатного полиядерного комплекса тетрабутилата титана в окислительной атмосфере сопровождается удалением летучих органических компонентов, окислением ацетатных и бутилатных групп. Параллельно происходит разложение ацетата кальция:



Формирование фазы CaTiO_3 начинается при 600°C. Происходит разложение карбоната кальция



и взаимодействие



Фотокаталитическую активность полученных материалов оценивали по реакции деструкции органического красителя родамина Б [34], обладающего цвиттерионной структурой. Темновую адсорбцию красителя на полученных образцах также оценивали для учета различной адсорбционной способности полученных материалов. Исследования показали, что адсорбция в отсутствие света составляет не более 10% для всех образцов. После термообработки адсорбция в незначительной степени выше на порошке, полученном в кислой среде, тогда как после сушки при 100°C

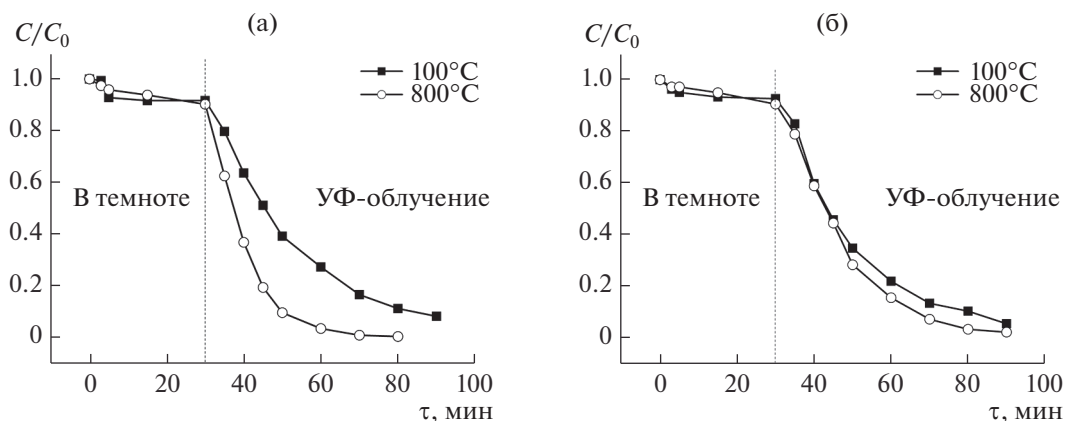


Рис. 8. Фотокаталитическая активность порошков, синтезированных в кислой (а), щелочной (б) средах, при разложении родамина Б.

адсорбция увеличивается в материале, синтезированном в щелочной среде.

Кинетические кривые фотодегградации водного раствора родамина Б на порошках ТАТК и ТГТК при 100 и 800°C под действием ультрафиолетового облучения приведены на рис. 8.

Анализ скорости разложения красителя в реакторе показал, что наибольшей фотокаталитической активностью обладает порошок титаната кальция, полученный в кислой среде. Для него время полного разложения родамина Б составило 80 мин, тогда как на образцах, синтезированных в щелочной среде, — 90 мин. Большая скорость разложения красителя на порошке титаната кальция, полученном в кислой среде, по-видимому, связана с присутствием в составе материала диоксида титана: его влияние ускоряет фотодегградацию красителя. На скорость разложения влияет также удельная площадь поверхности, которая значительно выше, чем у порошка, полученного в щелочной среде и прокаленного при 800°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые изучена фотокаталитическая активность продуктов термической обработки ТАТК и ТГТК, полученных растворными методами.

Установлено, что в ходе термической обработки порошка, синтезированного в кислой среде, при 800°C образуется смесь, состоящая из карбоната кальция, метастабильных фаз TiO_2 и CaTiO_3 . Кристаллизация до титаната кальция, вероятно, не происходит полностью вследствие недостаточной температуры обработки или времени выдержки образца. Методами СЭМ и сорбции-десорбции паров азота установлено, что порошки титаната кальция, синтезированные в кислой и щелочной средах, состоят из наноразмерных частиц (100–400 нм) и имеют мезопористую структуру.

Обнаружено, что наибольшей фотокаталитической активностью обладают порошки титана кальция, синтезированные в кислой среде.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Выражаем благодарность центру коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lewis G. Properties of Open-Cell Porous Metals and Alloys for Orthopaedic Applications // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2013. V. 24. № 10. P. 2293–2325. <https://doi.org/10.1007/s10856-013-4998-y>
- Li Y.H., Yang C., Zhao H.D., Qu S.G., Li X.Q., Li Y.Y. New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications // *J. Materials.* 2014. V. 7. № 3. P. 1709–1800. <https://doi.org/10.3390/ma7031709>
- Lei X., Xu B., Yang G., Shi T., Liu D., Yang B. Direct Calciothermic Reduction of Porous Calcium Titanate to Porous Titanium // *J. Mat. Sci. and Eng.: C.* 2018. V. 91. P. 125–134. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.05.027>
- Song E., Chen Y., Li A., Sun Y., Yang R., Wang J., Zhang H., Li J., Zhang D. Preparation and Adsorbing Performance of Calcium Titanate with Template Method // *J. Mat. Manufact. Proc.* 2017. V. 32. № 12. P. 1428–1434. <https://doi.org/10.1080/10426914.2017.1339320>
- Zhang D., Hou P. Preparation of Nano-calcium Titanate Powder and its Adsorption Behavior for Lead Ion and Cadmium Ion in Water // *J. Acta Chim. Sinica.* 2009. V. 67. P. 1336–1342.
- Zhang D., Zhang C.L., Zhou P. Preparation of Porous Nano-Calcium Titanate Microspheres and its Adsorption Behavior for Heavy Metal Ion in Water // *J. Hazardous Mater.* 2011. V. 186. № 2–3. P. 971–977. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.096>

7. Zhang D., Wang M., Ren G.J., Song E.J. Preparation of Biomorphic Porous Calcium Titanate and its Application for Precon-Centration of Nickel in Water and Food Samples // *J. Mater. Sci. and Eng.: C*. 2013. V. 33. № 8. P. 4677–4683.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.07.030>
8. Evans I.R., Howard J.A.K., Sreckovic T., Ristic M.M. Variable Temperature in Situ X-ray Diffraction Study of Mechanically Activated Synthesis of Calcium Titanate CaTiO₃ // *J. Mater. Res. Bull.* 2003. V. 38 P. 1203–1213.
[https://doi.org/10.1016/s0025-5408\(03\)00113-2](https://doi.org/10.1016/s0025-5408(03)00113-2)
9. Kawashima A., Matsubara K., Honda K. Development of Heterogeneous Base Catalysts for Biodiesel Production // *J. Bioresour. Technol.* 2008. V. 99. № 9. P. 3439–3443.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.08.009>
10. Tyliczszak B., Gaca K.Z., Sobczak-Kupiec A., Dulian P. Mechanochemical Synthesis and investigations of Calcium Titanate Powders and Their Acrylic Dispersions // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014. V. 34. № 10. P. 2259–2264.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.02.020>
11. Kathirvel K., Rajasekar R., Kumar S.A.R., Sathiskumar A. Effect of Calcium Titanium Oxide Coating on the Power Generation of Solar Cells // *Int. J. of Sci. and Eng. Res.* 2016. V. 7. № 4. P. 127–130.
12. Khoei N.A., Kharaziha M., Labbaf S. Sol-Gel Synthesis of (Ca-Ba)TiO₃ Nanoparticles for Bone Tissue Engineering // *J. Ultrafine Grained Nanostruct. Mat.* 2018. V. 51. № 1. P. 77–83.
<https://doi.org/10.22059/JUFGNSM.2018.01.10>
13. Souza A.E., Silva R.A., Santos G.T.A., Moreira M.L., Volanti D.P., Teixeira S.R., Longo E. Photoluminescence of Barium–Calcium Titanates Obtained by the Microwave-Assisted Hydrothermal Method (MAH) // *J. Chem. Phys. Lett.* 2010. V. 488. № 1–3. P. 54–56.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.01.065>
14. Patil B.M., Srinivasa R.S., Dharwadkar S.R. Synthesis of CaTiO₃ from Calcium Titanate Oxalate Hexahydrate (CTO) as Precursor Employing Microwave Heating Technique // *J. Bull. Mater. Sci.* 2007. V. 30. № 3. P. 225–229.
<https://doi.org/10.1007/s12034-007-0040-7>
15. Yahya N.Y., Ngadi N., Jusoh M., Halim N.A.A. Characterization and Parametric Study of Mesoporous Calcium Titanate Catalyst for Transesterification of Waste Cooking Oil into Biodiesel // *J. Energy Conversion Management.* 2016. V. 129. P. 275–283.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.10.037>
16. Yahya N.Y., Ngadi N., Wong S., Hassan O. Transesterification of Used Cooking Oil (UCO) Catalyzed by Mesoporous Calcium Titanate: Kinetic and Thermodynamic Studies // *J. Energy Conversion Management.* 2018. V. 164. P. 210–218.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.011>
17. Yoshida H., Zhang L., Sato M., Morikawa T., Kajino T., Sekito T., Matsumoto S., Hirata H. Calcium Titanate Photocatalyst Prepared by a Flux Method Forreduction of Carbon Dioxide with Water // *J. Catal. Today.* 2015. V. 251. P. 132–139.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.10.039>
18. Korneev N., Mayorga D., Stepanov S., Veenhuis H., Buse K., Kuper C., Hesse H., Kratzig E. Holographic and Non-Steady-State Photocurrent Characterization of Photorefractive Barium–Calcium Titanate // *J. Opt. Commun.* 1999. V. 160. P. 98–102.
[https://doi.org/10.1016/S0030-4018\(98\)00648-8](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(98)00648-8)
19. Ahmed S., Rasul M.G., Martens W.N., Brown R., Hashib M.A. Advances in Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Syes in Wastewater: a Review // *J. Water, Air Soil Pollution*. 2011. V. 215. P. 3–29.
<https://doi.org/10.1007/s11270-010-0456-3>
20. Sakthivel S., Janczarek M., Kisch H. Visible Light Activity and Photoelectrochemical Properties of Nitrogen Doped TiO₂ // *J. Phys. Chem. B.* 2004. V. 108. № 50. P. 19384–19387.
<https://doi.org/10.1021/jp046857q>
21. Tripathy N., Ghosh S.P., Kar J.P. Transformation of Sputtered Calcium Copper Titanate Thin Film into Nanorods by Sequential Annealing // *J. Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 4. P. 4052–4057.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.201>
22. Redfern S.A.T. High-Temperature Structural Phase Transitions in Perovskite (CaTiO₃) // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1996. V. 8. P. 8267–8275.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/8/43/019>
23. Guyot F., Richet P., Courtial P., Gillet P. High-Temperature Heat Capacity and Phase Transitions of CaTiO₃ Perovskite // *J. Phys. Chem. Minerals.* 1993. V. 20. № 3. P. 141–146.
<https://doi.org/10.1007/bf00200116>
24. Usinskas P., Stankeviciute Z., Beganskiene A., Kareiva A. Sol-Gel Derived Porous and Hydrophilic Calcium Hydroxyapatite Coating on Modified Titanium Substrate // *J. Surface Coat. Technol.* 2016. V. 307. Part A. P. 935–940.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.10.032>
25. Иванов К.В., Агафонов А.В., Алексеева О.В. Механохимический синтез титаната кальция и исследование его фотокаталитической активности // *Изв. вузов. Сер.: Химия и Хим. технология.* 2016. Т. 59. № 6. С. 83–89.
26. Агафонов А.В., Иванов К.В., Алексеева О.В. Низкотемпературный синтез титаната бария в водном растворе // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. № 12. С. 56–62.
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20186112.5720>
27. Иванов К.В., Агафонов А.В. Сравнительные характеристики электрореологического эффекта в суспензиях наноразмерных ацетатотитанила и оксалатотитанила бария в силиконовом масле пмс-20 // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2014. Т. 50. № 4. С. 394–398.
<https://doi.org/10.1134/s2070205114040066>
28. Иванов К.В., Алексеева О.В., Краев А.С., Агафонов А.В. Бестемплатный синтез и свойства мезопористого титаната кальция // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2019. Т. 55. № 4. С. 391–395.
<https://doi.org/10.1134/s2070205119040063>
29. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity // *J. Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57. № 4.

- P. 603–619.
<https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
30. *Rouquerol J., Avnir D., Fairbridge C.W., Everett D.H., Haynes J.M., Pernicone N., Ramsay J.D.F., Sing K.S.W., Unger K.K.* Recommendations for the Characterization of Porous Solids (Technical Report) // *J. Pure Appl. Chem.* 1994. V. 66. № 8. P. 1739–1758.
<https://doi.org/10.1351/pac199466081739>
31. *Krzak-Ros J., Filipiak J., Pezowicz C., Baszczuk A., Baszczuk A., Miller M., Kowalski M., Będziński R.* The Effect of Substrate Roughness on the Surface Structure of TiO₂, SiO₂, and Doped Thin Films Prepared by the Sol-Gel Method // *Acta Bioengin. Biomech.* 2009. V. 11. № 2. P. 21–29.
32. *Ivanov K.V., Agafonov A.V., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Kozuykhin S.A., Fatyushina E.V., Kozik V.V.* Influence of Thermal Treatment of Nanometer-Sized Titanate and Barium Orthotitanate Precursors on the Electrochemical Effect // *J. Nanosyst. Phys. Chem. Math.* 2018. V. 9. № 6. P. 746–753.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-6-746-753>
33. *Hwang U.Y., Park H.S., Koo K.K.* Behavior of Barium Acetate and Titanium Isopropoxide During the Formation of Crystalline Barium Titanate // *J. Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. V. 43. P. 728–734.
<https://doi.org/10.1021/ie030276q>
34. *Xian T., Yang H., Dai J.F., Wei Z.Q., Ma J.Y., Feng W.J.* Photocatalytic Properties of BiFeO₃ Nanoparticles with Different Sizes // *J. Mater. Lett.* 2011. V. 65. P. 1573–1575.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.02.080>