

УДК 546:824-732-541.145

АДСОРБЦИОННЫЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ВОЛЬФРАМОМ

© 2021 г. М. Л. Беликов¹*, Т. А. Седнева¹, Э. П. Локшин¹

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФИЦ “Кольский научный центр Российской академии наук”, Академгородок, 2ба, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

*e-mail: masim-bek@mail.ru

Поступила в редакцию 28.01.2020 г.

После доработки 22.09.2020 г.

Принята к публикации 27.09.2020 г.

Синтезированы оксидные композиты на основе диоксида титана, модифицированного вольфрамом. Изучены особенности формирования этих композитов их физико-химические, адсорбционные и фотокаталитические свойства. Показано, что модифицирование TiO_2 вольфрамом обеспечивает получение нанодисперсных порошков (7.2–96.7 нм) со свободной удельной поверхностью от 6.4 до 215 $\text{м}^2/\text{г}$. Показано, что синтезированные композиты обладают значительно более высокой адсорбционной способностью и фотокаталитической активностью (ФКА) относительно немодифицированного TiO_2 схожего генезиса и промышленного диоксида титана P-25 фирмы Degussa. Образцы, содержащие анатаз с вольфрамом, внедренным в его кристаллическую решетку и не выделенным в отдельную фазу, демонстрируют максимальную ФКА. Установлена корреляционная зависимость между электропроводностью композитов и их ФКА.

Ключевые слова: синтез, диоксид титана, вольфрам, фотокаталитическая активность, видимый свет, фотокатализаторы

DOI: 10.31857/S0002337X21020020

ВВЕДЕНИЕ

Открытие фотокаталитического расщепления воды с помощью диоксида титана [1] активировало интерес к полупроводниковому фотокатализу. Особое внимание было обращено на диоксид титана, так как он обладает рядом существенных характеристик: химическая и биологическая устойчивость, устойчивость к фотокоррозии, нетоксичность, низкая стоимость, доступность.

Несмотря на все достоинства, приведенные выше, TiO_2 вследствие значительной ширины запрещенной зоны ($E_g = 3.2$ эВ) фотокаталитически активен лишь при облучении ультрафиолетовым (УФ) светом, что существенно ограничивает его применение.

Расширение спектрального диапазона фотокаталитической активности (ФКА) в видимую и ближнюю инфракрасную области достигается модифицированием TiO_2 иновалентными примесями. Это приводит к образованию дополнительных энергетических уровней в запрещенной зоне и как следствие – к уменьшению ее ширины.

Одним из перспективных модификаторов диоксида титана является вольфрам. Так, при модифицировании TiO_2 катионами W^{6+} в количестве

0.007 мол. % WO_3 (0.016 мас. % W) и нагреве до 500–900°C электропроводность продукта сильно возрастала [2]. Известно [3–5], что смеси нанопорошков TiO_2 с WO_3 , Fe_2O_3 , Cu_2O или Bi_2O_3 отличались повышенной ФКА по сравнению с образующими эти смеси оксидами.

Фотокатализатор (ФК) на основе $\text{WO}_x\text{-TiO}_2$ показал более высокую эффективность при разложении фенола, чем немодифицированный TiO_2 [6], при этом сообщается, что модифицирование приводит к замедлению рекомбинации между возбужденными парами электронов и дырок, способствующему высокой эффективности образования радикалов OH^\cdot на поверхности ФК. В работе [7] описан ФК на основе $\text{WO}_x\text{-TiO}_2$, активный при облучении видимым светом, при этом максимальные значения ФКА при деструкции метиленового синего имеют материалы, содержащие 3% WO_3 . Материалы на основе TiO_2 , модифицированного различными количествами WO_3 , показали высокую степень ФКА при испытаниях в окислительной и восстановительной фотокаталитических реакциях на примере минерализации муравьиной кислоты и восстановления токсичного Cr(VI) [8].

В работе [9] получены наноразмерные частицы диоксида титана, содержащего до 10 мол. %

оксида вольфрама, показано, что наибольшей реакционной способностью при разложении водного раствора метиленового синего при облучении УФ-светом обладают образцы, содержащие 7.5 мол. % WO_3 .

Сообщается [10] о повышении ФКА диоксида титана, модифицированного вольфрамом, при облучении УФ-светом, некоторые образцы ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$) фотоактивны при облучении видимым светом.

Ранее нами были синтезированы и исследованы образцы TiO_2 , модифицированного вольфрамом в широком интервале концентраций: 0.5–60 мас. % W [11–13], изучены их физико-химические, адсорбционные и фотокаталитические свойства на примере деструкции ферроина [12, 13].

Цель настоящей работы – изучение фотокаталитических и адсорбционных свойств TiO_2 , модифицированного вольфрамом в широком диапазоне концентраций, на примере ферроина, метиленового синего и анилинового красителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ФКА-композиты синтезировали в процессе совместного щелочного гидролиза TiCl_4 и водорастворимой соли вольфрама по методике, приведенной в [11–13]. Термообработку проводили в температурном диапазоне 80–1150°C при скорости нагрева/охлаждения 15°C/мин и выдержке при заданной температуре в течение 60 мин. В результате формируются композиты из двух оксидов системы TiO_2 – WO_3 эвтектического типа [14]. При варьировании содержания модифицирующего металла в пределах 5–30 мас. % и условий термообработки на воздухе (80–1150°C) получены композиты, охарактеризованные методами химического анализа, РФА (ДРОН-3, излучение CuK_α), низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ: FlowSorb II 2300, TriStar 3020 V1. 03). Избранные диапазоны модифицирования и термообработки обусловлены задачей получения композитов разных составов, в том числе и высоко модифицированных.

Адсорбционную способность и ФКА композитов оценивали фотоколориметрически (спектрофотометр СФ-56) по степени обесцвечивания растворов, содержащих по 50–100 мг/л красителей: ферроина ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$)₃ · FeSO_4 (“ч. д. а.”), метиленового синего $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (“ч. д. а.”) или анилинового (анилин) $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (“х. ч.”), в полной темноте или при облучении суспензий видимым светом ($\lambda > 400$ нм).

Для изучения ФКА и адсорбции навеску фотокатализатора массой 0.1 г помещали в стеклянную колбу емкостью 250 мл с 50 мл раствора красителя. Суспензию, находящуюся на свету или в изоляции от освещения, выдерживали 2 ч при

встряхивании колбы с частотой 200 мин⁻¹ на перемешивающем устройстве ЛАБ-ПУ-01.

После разделения суспензии центрифугированием определяли остаточную концентрацию красителя в полученном растворе. Применение фильтрации для отделения раствора оказалось невозможным из-за значительных потерь красителя на фильтровальной бумаге [13].

О величине адсорбции судили по количеству сорбированного фотокатализатором красителя, отнесенному к единице массы порошка:

$$A = [(C_0 - C_k)]V/m, \quad (1)$$

где A – адсорбция (мг/г), C_0 – исходная концентрация красителя в растворе (мг/л), C_k – конечная концентрация красителя в растворе (мг/л), V – объем раствора (л), m – масса навески исследуемого порошка (г).

Степень ФКА рассчитывали по формуле

$$E = [(C_0 - C_k)/C_0] \times 100\%, \quad (2)$$

где E – ФКА образца (%).

Активную электрическую проводимость (q) образцов измеряли по двухэлектродной схеме цифровым измерителем RLC E7-12 в ячейке зажимной конструкции при температуре 20°C на частоте 1 МГц. Образцы для измерения готовили в виде прессованных при давлении 2.5 т цилиндрических таблеток ($d = 1.21$ см, $h = 0.22$ – 0.38 см), на торцы которых наносили графитовые электроды натиранием мелкодисперсного порошка.

Удельную электропроводность рассчитывали по формуле

$$\sigma = h/(RS), \quad (3)$$

где σ – удельная электропроводность (См/см), h – высота таблетки (см), S – площадь контакта ($S = \pi r^2 = 1.1493$ см²), R – сопротивление таблетки.

Образцами сравнения служили: TiO_2 аналогичного с модифицированным вольфрамом TiO_2 генезиса и промышленный TiO_2 фирмы Degussa (P-25), предложенный ранее в качестве стандарта сравнения [15]. Маркировка образцов модифицированного TiO_2 , например 600-W-5, содержит данные о температуре термообработки – 600°C, модифицирующем металле – W и его содержании в композите – 5 мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазообразование. РФА показывает, что в процессе гидролиза во всех случаях формируется осадок, сохраняющий рентгеноаморфность до 400–500°C. Влияние вольфрама сказывается на увеличении температуры начала кристаллизации анатаза от 300 у низко- до 600°C у высоко модифицированных образцов. Фазовый переход анатаз–рутил протекает постепенно, в широком интервале температур. Температура начала перехода зави-

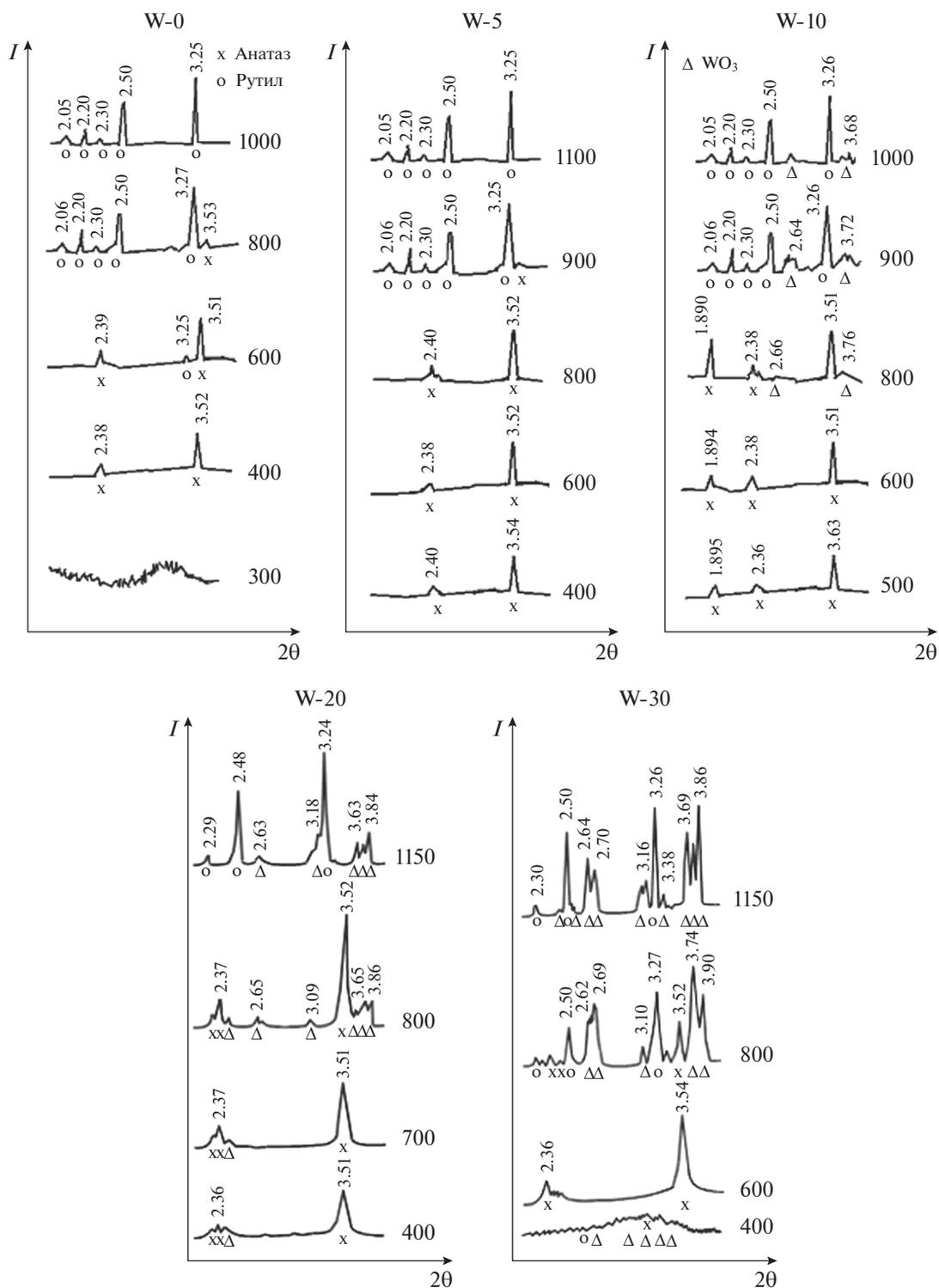


Рис. 1. Рентгенограммы W-легированного TiO₂ в зависимости от степени модифицирования и температуры термообработки (предел допускаемой аппаратурной погрешности измерения скорости счета импульсов рентгеновского излучения не более ±0.5%).

сит от степени модифицирования TiO₂. Так, с повышением содержания W от 0 до 20 мас. % температура перехода анатаза в рутил повышается с 600

до 900°C. При дальнейшем увеличении степени модифицирования температура начала образования рутила вновь снижается. У образцов, модифицирован-

Таблица 1. Фазовый состав и физико-химические свойства TiO_2 и W-модифицированных образцов диоксида титана

Образец	$t, ^\circ\text{C}$	C, мас. %				РФА	$S, \text{m}^2/\text{г}$	$d, \text{нм}$
		TiO_2	Cl^-	NH_4^+	W^{6+}			
80-W-0	80	79.8	1.1	2.80	—	Ам.	270.0	8.54
300-W-0	300	—	—	—	—	Ам.	258.8	8.9
400-W-0	400	98.5	0.1	0.40	—	А	155.4	9.9
500-W-0	500	—	—	—	—	А	52.4	29.4
600-W-0	600	99.8	н/о	0.02	—	А	34.2	45.0
800-W-0	800	—	—	—	—	А, Р	2.9	484.3
80-W-5	80	75.0	—	3.60	4.0	Ам.	308.1	5.0
300-W-5	300	—	—	0.50	—	Ам.	206.2	7.5
400-W-5	400	93.7	н/о	0.20	5.0	А, Ам.	117.5	15.8
500-W-5	500	—	—	0.03	—	А	68.6	22.6
600-W-5	600	93.7	—	н/о	5.0	А	63.3	24.3
800-W-5	800	93.7	—	—	5.0	А, WO_3	17.9	69.0
80-W-10	80	—	—	4.00	8.7	Ам.	214.7	7.2
300-W-10	300	—	—	0.50	—	Ам.	162.2	14.2
400-W-10	400	88.1	н/о	0.20	9.2	Ам.	150.3	15.4
500-W-10	500	—	—	0.02	—	А, Ам.	69.8	22.0
600-W-10	600	87.7	—	н/о	9.7	А	60.4	25.5
800-W-10	800	87.9	—	—	9.6	А, WO_3	25.0	44.3
80-W-20	80	—	—	3.60	16.9	Ам.	297.6	7.8
300-W-20	300	—	—	0.40	17.4	Ам.	237.3	9.7
400-W-20	400	76.7	н/о	0.20	18.5	А	148.4	10.4
500-W-20	500	—	—	0.01	—	А	—	—
600-W-20	600	—	—	н/о	19.1	А	47.3	32.5
800-W-20	800	76.8	—	—	18.4	А, WO_3	15.8	51.1
80-W-30	80	—	—	3.30	—	Ам.	208.0	—
300-W-30	300	—	—	0.40	—	Ам.	—	—
400-W-30	400	65.4	н/о	0.20	27.4	Ам.	112.6	20.5
500-W-30	500	—	—	0.01	—	—	—	—
600-W-30	600	62.5	—	н/о	29.8	А, Ам.	60.2	30.7
800-W-30	800	62.7	—	—	29.6	А, Р, WO_3	6.4	96.7

Примечание. Ам. — аморфная фаза; А — анатаз, Р — рутил, н/о — не обнаружено, “—” — не определяли.

ных 10 и более мас. % W, по данным РФА, образование фазы WO_3 заметно уже при 800°C (рис. 1).

Авторы [16, 17] полагают, что W внедряется в структуру TiO_2 в широком диапазоне концентраций, образуя шпинели типа $\text{TiO}_2 \cdot \text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Подобные вольфраматы титана подвергаются дегидратации в температурном интервале от 25 до 340°C и остаются рентгеноаморфными до 600°C , что подтверждается в данной работе. Так, вне-

рение катиона W^{6+} в структуру TiO_2 с наращиванием степени модифицирования приводит к постепенному “разрыхлению” кристаллической решетки, проявляющемуся в уширении пиков на рентгенограммах и трансформации рентгенограмм TiO_2 в рентгенограммы, более характерные для WO_3 (рис. 1).

В некоторых температурных интервалах в синтезированных композитах наблюдается суще-

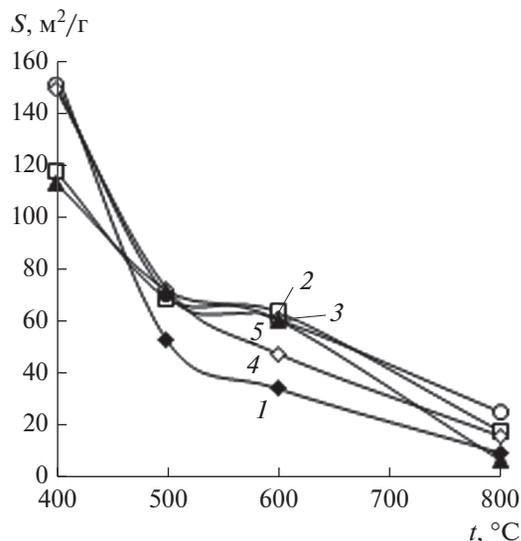


Рис. 2. Зависимости удельной поверхности синтезированных композитов от температуры термообработки и степени модифицирования W : 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 20, 5 – 30 мас. % (предел допускаемой относительной погрешности измерения удельной площади поверхности $\pm 5\%$).

ствование трех кристаллических форм: анатаза, рутила и оксида вольфрама, который в свою очередь кристаллизуется в тетрагональной (3.73 \AA) или триклинной (3.84 \AA) сингонии.

Температурная трансформация из рентгеноаморфного состояния в анатаз и частично рутил сопровождается плавным сокращением удельной поверхности порошков (табл. 1, рис. 2). По мере завершения рутилизации порошков наблюдается возрастание размеров частиц, связанное с образованием более плотных кристаллитов рутила и с агломерацией.

Значения удельной поверхности всех модифицированных образцов остаются высокими во всем интервале температур термообработки, что должно благоприятно сказываться на их адсорбционной способности и ФКА.

Адсорбция и ФКА. Экспериментальные данные по адсорбции и ФКА различных красителей представлены в табл. 2 и на рис. 3–5.

Как видно из рис. 3, 4, для исследованных материалов наблюдается симбатная зависимость между величиной массы сорбированного красителя, отнесенной к единице массы ФК, и ФКА, что совпадает с результатами работ [18–20].

Данные по адсорбции и ФКА отражают совокупное влияние содержания модификатора, сочетания структурных компонентов и текстуры порошков, нелинейно зависящих от условий термообработки. Например, не всегда высокие значения адсорбции и ФКА определяются более развитой поверхностью образцов, прокаленных при

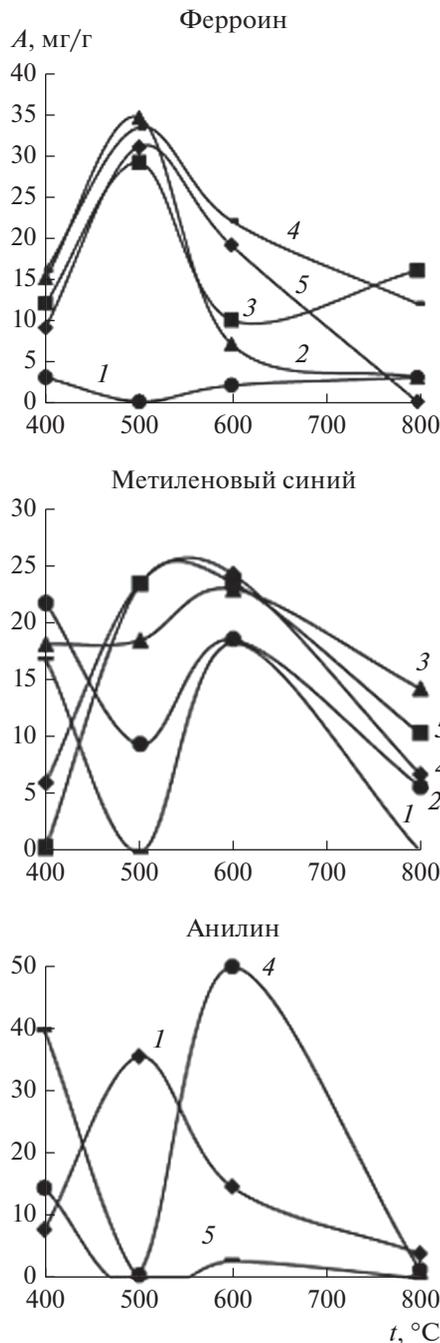


Рис. 3. Зависимости адсорбции красителя от температуры термообработки при содержании W в диоксиде титана: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 20, 5 – 30 мас. % (пределы допускаемой абсолютной погрешности спектрофотометра при изменении коэффициентов направленного пропускания $\pm 1\%$).

температуре 500, по сравнению с 600 и даже 800°C (рис. 3, 4).

Все W -модифицированные образцы проявляют более высокую ФКА относительно немодифицированного TiO_2 идентичного генезиса и ком-

Таблица 2. Зависимость адсорбции (*A*) и ФКА (*E*) образцов TiO₂ от степени модифицирования *W*, температуры термообработки, удельной поверхности и фазового состава

Образец	<i>t</i> , °C	<i>S</i> , м ² /г	РФА	<i>A</i> , мг/г	<i>E</i> , %	<i>A</i> , мг/г	<i>E</i> , %	<i>A</i> , мг/г	<i>E</i> , %
				ферроин (<i>C</i> = 100 мг/л)		метиленовый синий (<i>C</i> = 50 мг/л)		анилин (<i>C</i> = 100 мг/л)	
P-25	—	48	A, P	0	0.0	0.0	1.2	0.0	1.2
400-W-0	400	155	A	3	46.4	16.8	85.5	7.7	39.2
500-W-0	500	52.4	A	0	3.8	0.0	0.0	35.6	34.7
600-W-0	600	34	A	2	3.4	18.2	0.0	14.6	41.1
800-W-0	800	9.4	P	3	1.7	0.0	0.0	3.9	4.0
400-W-5	400	117	A, Ам.	12	58	21.7	85.3	—	—
500-W-5	500	68.6	A	29	14.1	9.4	36.1	0.0	—
600-W-5	600	63.3	A	10	29.1	18.5	86.8	30.7	—
800-W-5	800	17.9	A	16	6.2	5.7	30.8	—	—
400-W-10	400	150.3	Ам.	9	50.8	18.1	75.2	—	—
500-W-10	500	69.8	A	31	39.2	18.4	73.4	36.5	32.4
600-W-10	600	60.4	A	19	59.8	22.9	93.1	—	—
800-W-10	800	25.0	A, WO ₃	15	23.4	14.2	57.3	2.7	—
400-W-20	400	148.4	A	16	24.7	6.0	22.5	14.4	4.1
500-W-20	500	—	A	33	61.4	23.4	92.6	0.5	12.8
600-W-20	600	47.3	A	22	86.0	24.2	96.1	50.0	100.0
800-W-20	800	15.8	A, WO ₃	12	8.7	6.7	30.8	1.2	0.0
400-W-30	400	112.6	Ам.	15	2.2	0.4	0.7	40.0	76.9
500-W-30	500	—	Ам.	35	80.1	23.3	93.2	0.0	0.0
600-W-30	600	60.2	A, Ам.	7	64.4	23.5	95.9	2.7	3.9
800-W-30	800	6.4	A, P, WO ₃	3	14.4	10.3	43.3	0.0	0.0

мерческого фотокатализатора P-25 фирмы Degussa (табл. 2, рис. 3, 4). Наилучшие значения адсорбции и ФКА наблюдаются для образцов TiO₂, модифицированных вольфрамом в интервале 10–30 мас. %. В подавляющем ряде случаев максимальными значениями ФКА обладают порошки, прокаленные при температурах 500–600°C. При этих температурах формируется четкая кристаллическая фаза анатаза, модифицированная *W*, без обособления вольфрама в виде WO₃, с сохранением высокой удельной поверхности (*S* = 47–70 м²/г).

Снижение ФКА с ростом температуры выше 600°C связано со структурными изменениями, заключающимися в усиливающемся выходе из анатазной структуры WO₃, что сокращает электронные переходы в поверхностных слоях кристаллитов, снижая тем самым активность ФК.

Этому способствует также сопутствующее сокращение площади поверхности как фактора, снижающего адсорбционную емкость порошков и, как следствие, их ФКА.

ФКА исследованных материалов носит универсальный характер по отношению к различным органическим соединениям. Это открывает возможность их применения при организации фотокаталитической очистки воды от органических примесей разного состава.

Максимальные показатели адсорбции и ФКА продемонстрировал образец 600-W-20. На этом образце провели опыты по циклированию. После каждого цикла ФК отделяли фильтрованием, после чего в одном эксперименте его сушили при температуре 80°C, а в другом регенерировали прокаливанием при 600°C. Результаты по циклированию приведены на рис. 5.

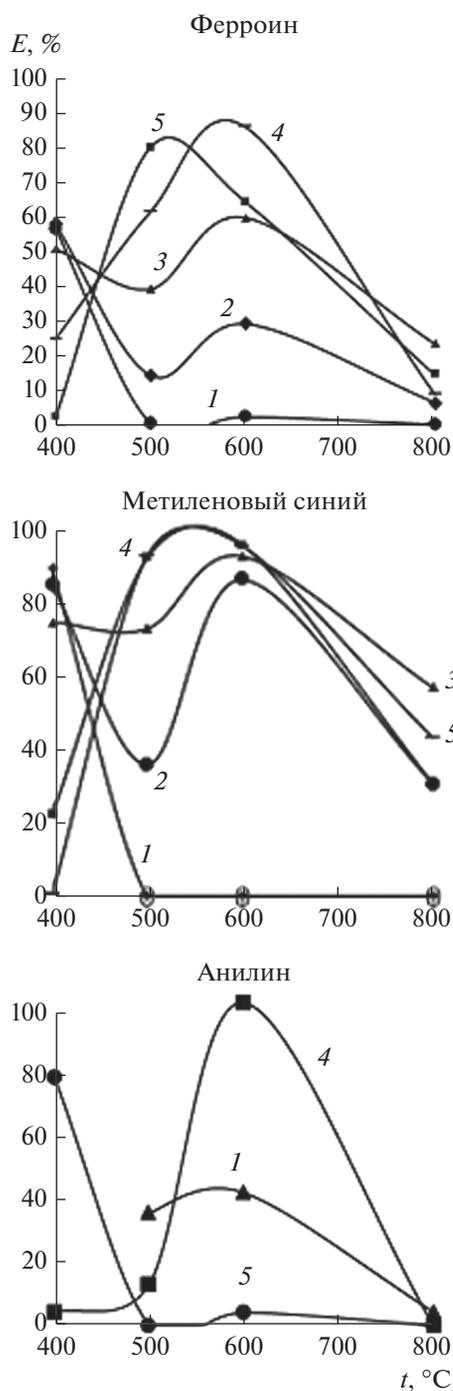


Рис. 4. Зависимости ФКА образцов от температуры термообработки при содержании W в диоксиде титана: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 20, 5 – 30 мас. % на примере различных красителей (пределы допустимой абсолютной погрешности спектрофотометра при изменении коэффициентов направленного пропускания $\pm 1\%$).

Снижение ФКА от цикла к циклу связано с отравлением активных центров ФК продуктами разложения органических веществ, которые полностью могут разложиться за большее время или

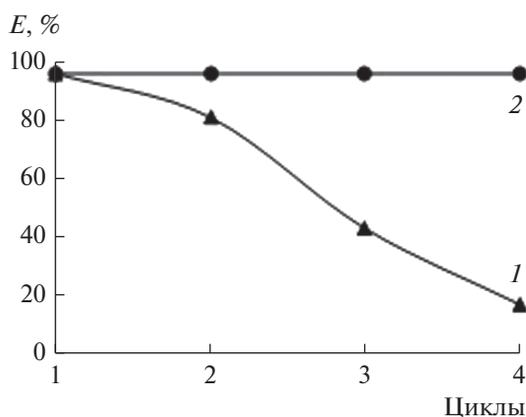


Рис. 5. Зависимости ФКА образца 600-W-20 от количества циклов на примере метиленового синего: 1 – порошок после каждого цикла сушили при температуре 80°C, 2 – порошок после каждого цикла регенерировали прокаливанием при температуре 600°C (пределы допустимой абсолютной погрешности спектрофотометра при изменении коэффициентов направленного пропускания $\pm 1\%$).

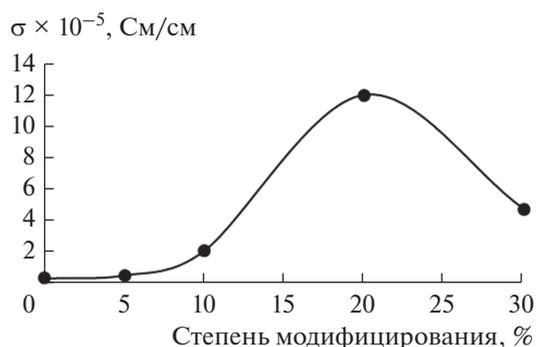


Рис. 6. Зависимость удельной проводимости образцов от степени модифицирования вольфрамом, температура термообработки всех образцов 600°C (пределы погрешности при измерении емкости и сопротивления не превышают $\pm 0.02\%$).

при термообработке порошка при температуре не менее 400°C. Поэтому высушенный при 80°C порошок постепенно теряет свою способность к деградации красителя и к 4-му циклу его ФКА составляет менее 20% в отличие от образца, регенерированного при температуре 600°C.

Электропроводность. Для образцов, прокаленных при температуре 600°C, была исследована электропроводность. В работе [21] приведен косвенный метод оценки электропроводности ряда материалов по их фотокаталитическим свойствам. Предположили, что найденные корреляции можно применять и с обратной зависимостью: по электропроводности материалов можно

судить об их ФКА. Данные по электропроводности порошков приведены на рис. 6.

Удельная проводимость TiO_2 растет по мере увеличения степени модифицирования и достигает максимума для образца 600-W-20 ($\sigma = 11.85 \times 10^{-5}$ См/см), что коррелирует с данными по адсорбции и ФКА исследуемых композитов. Таким образом, пригодность материалов к фотокатализу можно оценивать и по их удельной проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы фотокаталитически активные оксидные композиты на основе TiO_2 , модифицированного W в диапазоне 5–30 мас. %, при термообработке при температурах от 400 до 800°C. Полученные продукты содержат диоксид титана (анатаз, рутил) и оксид вольфрама.

Исследованы физико-химические характеристики, адсорбционные и фотокаталитические свойства на примере различных красителей. Подтверждено, что существует симбатная зависимость между величиной массы адсорбированного из водного раствора органического вещества, отнесенной к единице массы ФК, и его ФКА.

Установлена сложная зависимость ФКА синтезированных материалов от состава и структуры. Максимальную ФКА, значительно превышающую ФКА TiO_2 аналогичного генезиса и промышленного TiO_2 фирмы Degussa (P-25), демонстрируют образцы, модифицированные 10–30 мас. % W и прокаленные при температуре 600°C. Наиболее универсальным ФК является образец 600-W-20.

На примере образца 600-W-20 показано, что его ФКА в цикле, в случае регенерации после каждого цикла, стабильна и держится на высоком уровне. Напротив, у нерегенерируемого образца ФКА падает от цикла к циклу. Это связано с отравлением активных центров ФК продуктами распада органических веществ, которые могут разложиться за большее время или при термообработке порошка при температуре не менее 400°C.

Найдена корреляционная зависимость ФКА образцов с их электропроводностью, отмечена возможность предварительной оценки пригодности исследуемых материалов для фотокатализа по их удельной проводимости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fujishima A., Honda K.* Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // *Nature*. 1972. V. 238. P. 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
2. *Хауффе К.* Реакции в твердых телах и на их поверхности. Ч. 1. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Ч. 1. 415 с.
3. *He T.* Comparison between the effects of TiO_2 Synthesized by Photoassisted and Conventional Sol-Gel Methods on the Photochromism of WO_3 Colloids // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 279. № 1. P. 117–123.
4. *Nishijima K., Ohno T.* Development of Visible Light Sensitive Titanium Dioxide Loaded with Fe_2O_3 Nanoparticles and Evaluation of Their Photocatalytic Activities // *J. Soc. Powder Technol. Jpn.* 2007. V. 44. № 9. P. 664–672. <https://doi.org/10.4164/sptj.44.664>
5. *Bessekhouad Y., Robert D., Weber J.V.* $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ and CdS/TiO_2 Heterojunctions as an Available Configuration for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutant // *Catal. Today*. 2005. V. 101. № 3–4. P. 315–321. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.03.038>
6. *Piszcz M., Tryba B., Grzmił B., Morawski A.W.* Photocatalytic Removal of Phenol under UV Irradiation on $\text{WO}_x\text{-TiO}_2$ Prepared by Sol-Gel Method // *Catal. Lett.* 2009. V. 128. P. 190–196. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9730-z>
7. *Li X.Z., Li F.B., Yang C.L., Ge W.K.* Photocatalytic Activity of $\text{WO}_x\text{-TiO}_2$ under Visible Light Irradiation // *J. Photochem. Photobiology A: Chem.* 2001. V. 141. P. 209–217. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(01\)00446-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(01)00446-4)
8. *Dozji M.V., Marzorati S., Longhi M., Coduri M., Artigliac L., Selli E.* Photocatalytic Activity of $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ Mixed Oxides in Relation to Electron Transfer Efficiency // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2016. V. 186. P. 157–165. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.004>
9. *Пячин С.А., Карпович Н.Ф., Зайцев А.В. и др.* Гидротермальный синтез и фотокаталитическая активность анатаза, допированного оксидом вольфрама // *Фундаментальные исследования*. 2017. № 10 (часть 2). С. 261–266.
10. *Лебедев В.А., Судьин В.В., Козлов Д.А., Гаршев А.В.* Фотокаталитические свойства нанокристаллического TiO_2 , модифицированного CuO и WO_3 // *Российские нанотехнологии*. 2016. Т. 11. № 1–2. С. 27–34.
11. *Седнева Т.А., Локшин Э.П., Беликов М.Л., Калинин В.Т.* Способ получения фотокаталитического нанокompозита, содержащего диоксид титана: Патент 2435733 России. Заявл. 20.07.10. Опубл. 10.12.2011. Бюл. 34.
12. *Седнева Т.А., Локшин Э.П., Калинин В.Т., Беликов М.Л.* Фотокаталитическая активность модифицированного вольфрамом диоксида титана // *Докл. Академии наук*. 2012. Т. 443. № 2. С. 195–197.
13. *Седнева Т.А., Локшин Э.П., Беликов М.Л.* Адсорбция ферроина фотокаталитическими материалами на основе TiO_2 // *Неорган. материалы*. 2012. Т. 48. № 5. С. 562–569.
14. *Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов / Под ред. Галахова Ф.Я.* Справочник. Л.: Наука, 1988. В. 5. Ч. 4. 348 с.

15. *Matthews R.W., McEvoy S.R.* Destruction of Phenol in Water with Sun, sand, and Photocatalysis // *Solar Energy*. 1992. V. 49. P. 507–513.
[https://doi.org/10.1016/0038-092X\(92\)90159-8](https://doi.org/10.1016/0038-092X(92)90159-8)
16. *Мохосоев М.В., Базарова Ж.Г.* Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I–IV групп. М.: Наука, 1990. 224 с.
17. *Казенас К.Е., Цветков Ю.В.* Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 553 с.
18. *Ichimura Sh., Ebisu H., Nonami T., Kato K.* Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Coated with Apatite // *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1*. 2005. V. 44. № 7. P. 5164–5170.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.44.5164>
19. *Yang Shi-ying, Chen You-yuan, Zheng Jian-guo, Cui Ying-jie.* Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂ by Surface Fluorination in Degradation of Organic Cationic Compound // *J. Environ. Sci.* 2007. V. 19. № 1. P. 86–89.
[https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(07\)60014-X](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(07)60014-X)
20. *Халявка Т.А., Капинус Е.И., Викторова Т.И., Цыба Н.Н.* Сорбционные и фотокаталитические свойства наноразмерных оксидных титан-цинковых композитов // *Теор. и эксп. химия*. 2009. Т. 45. № 4. С. 223–227.
21. *Локишин Э.П., Седнева Т.А., Калинин В.Т.* Оценка электропроводности порошков наноразмерной крупности // *Докл. Академии наук*. 2012. Т. 442. № 5. С. 634–635.