

УДК 546:824-732-541.145

АДСОРБЦИОННЫЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО МОЛИБДЕНОМ

© 2022 г. М. Л. Беликов¹, *, С. А. Сафарян¹

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук”, Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

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

Поступила в редакцию 24.02.2022 г.

После доработки 23.03.2022 г.

Принята к публикации 24.03.2022 г.

Синтезированы фотокаталитически активные материалы на основе диоксида титана, модифицированного молибденом. Изучены особенности формирования полученных материалов, их физико-химические, адсорбционные и фотокаталитические свойства. Синтезированные композиты обладают высокой адсорбционной способностью и фотокаталитической активностью (ФКА), значительно превышающей ФКА немодифицированного TiO_2 схожего генезиса и промышленного диоксида титана P25 фирмы Degussa. Образцы, содержащие анатаз с молибденом, внедренным в его кристаллическую решетку, демонстрируют максимальную ФКА.

Ключевые слова: синтез, диоксид титана, молибден, фотокаталитическая активность, видимый свет

DOI: 10.31857/S0002337X2207003X

ВВЕДЕНИЕ

О фотокаталитических свойствах диоксида титана сообщалось еще в 20-е годы двадцатого века [1, 2], однако особое внимание на диоксид титана как фотокатализатор (ФК) обратили после публикации Fujishima и Honda [3] в 1972 г., в которой была показана возможность фотокаталитического расщепления воды в присутствии TiO_2 . Диоксид титана, обладая высокой фотокаталитической активностью (ФКА), оказался высокоэффективным при деградации многих органических загрязнителей [4–7], в том числе различной микробиоты [8–10].

Кроме диоксида титана, в качестве ФК применяются различные полупроводниковые материалы: ZnO [11], WO_3 [12, 13], Fe_2O_3 [14], CdSe [15], SrTiO_3 [16] и др.

Однако из множества материалов, изученных для фотокатализа, лишь диоксид титана обладает рядом необходимых свойств: высокая ФКА, физическая, химическая и биологическая устойчивость, доступность, нетоксичность [4, 17].

Несмотря на преимущества, чистый диоксид титана, вследствие значительной энергии запрещенной зоны ($E_g = 3.2$ эВ для анатаза и 3.0 эВ для рутила), фотокаталитически активен лишь при

облучении ультрафиолетовым (УФ) светом, что приводит к очень низкой эффективности использования солнечного света. Доля УФ-света составляет всего около 3–7% солнечного спектра, доля же видимого света – ~45% [18–21]. Этот факт существенно ограничивает применение TiO_2 как ФК при облучении светом с длиной волны $\lambda > 400$ нм. Расширение спектрального диапазона фотовосприимчивости TiO_2 в видимую и ближнюю ИК-области может быть достигнуто введением различных модифицирующих добавок. Результатом модифицирования диоксида титана является смещение края его фотокаталитической восприимчивости в более длинноволновую область спектра и, как следствие, уменьшение E_g [22].

Ранее авторами [23–25] было показано, что модифицирование диоксида титана различными катионами приводит к существенному улучшению его фотокаталитических свойств.

Перспективным модификатором диоксида титана является молибден. Молибден является переходным металлом, и модифицирование TiO_2 им может смещать край спектрального поглощения в видимую область и, как следствие, усилить ФКА TiO_2 [26–29].

Так, в работе [30] сообщается об увеличении фотокаталитической эффективности Mo-моди-

фицированного диоксида титана при очистке фармацевтических сточных вод в сравнении с немодифицированным TiO_2 . Модифицирование диоксида титана молибденом улучшает эффективность разложения метиленового синего [31]; при этом сообщается, что оптимальная температура прокаливания образца составляла 550°C , а оптимальное количество Мо в диоксиде титана составляло 2 мас. %. В работах [32, 33] продемонстрировано, что тонкие пленки диоксида титана, модифицированного молибденом, проявляют повышенные фотокаталитические свойства.

В данной работе предпринята попытка поиска оптимальных составов ФК и условий их термообработки при использовании простого метода синтеза.

Цель работы – синтез материалов на основе Мо-модифицированного диоксида титана, фотокаталитически активных при облучении видимым светом, а также исследование их физико-химических, адсорбционных и фотокаталитических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фотокаталитические материалы синтезировали в процессе совместного щелочного гидролиза TiCl_4 (99.9%, Соликамский магниевый завод, Россия) и водорастворимой соли молибдена $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%, Нева-Реактив, Россия) в гидроксиде аммония (25%, Нева-Реактив, Россия) по методике, приведенной в работах [23, 25, 34]. Термообработку проводили в температурном диапазоне $300\text{--}800^\circ\text{C}$ при скорости нагрева/охлаждения $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ и выдержке при заданной температуре в течение 60 мин. При варьировании содержания модифицирующего металла в пределах 0.1–3.1 мас. % и термообработке на воздухе получали ФКА-материалы, охарактеризованные методами химического анализа, рентгенофлуоресцентного анализа, рентгенофазового анализа (РФА, ДРОН-3, излучение CuK_α), низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ, FlowSorb II 2300, TriStar 3020 V1. 03).

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

Для изучения ФКА и адсорбции навеску ФК массой 0.1 г помещали в стеклянную колбу емко-

стью 250 мл с 50 мл раствора красителя. Суспензию, находящуюся на свету (искусственное освещение, лампа накаливания, 100 Вт, степень освещенности 4300 лк (контролировалась с помощью люксметра ТКА-ПКМ(06), Россия)) 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 [35].

О величине адсорбции судили по количеству сорбированного ФК 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

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

Образцами сравнения служили: TiO_2 аналогичного с модифицированным молибденом TiO_2 генезиса и промышленный TiO_2 фирмы Degussa – P-25 (Degussa AG, Франкфурт, Германия), предложенный ранее в качестве стандарта сравнения [36]. Маркировка образцов модифицированного TiO_2 , например, 600-Мо-3.1 содержит данные о температуре термообработки – 600°C , модифицирующем металле – Мо и его содержании в композите – 3.1 мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазообразование. РФА показывает, что в процессе гидролиза во всех случаях формируется осадок, сохраняющий свою рентгеноаморфность до 300°C . Увеличение содержания в диоксиде титана молибдена в диапазоне 0.15–3.1 мас. % не приводит к увеличению температуры начала кристаллизации анатаза. Фазовый переход анатаз–рутил протекает во всех случаях при температуре 800°C (рис. 1, табл. 1). Однако процентное содержание анатаза с увеличением степени модифицирования молибденом при прокаливании (800°C) растет (рис. 2). Переход анатаз–рутил смещается в более высокотемпературную область, поэтому при увеличении степени модифицирования до 3.1 мас. % анатаза, не перешедшего в рутил, при 800°C в

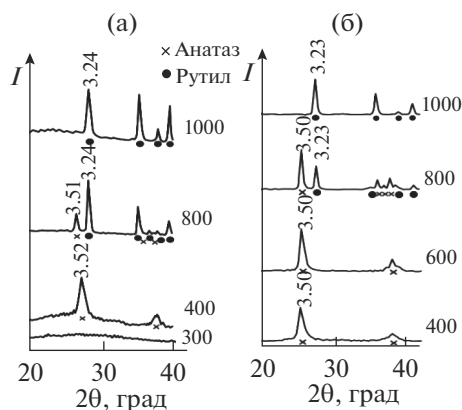


Рис. 1. Дифрактограммы Мо-модифицированного диоксида титана в системе Ti–O–Mo в зависимости от температуры обработки (цифры у кривых, °С) и содержания Мо 0.15 (а), 3.1 мас. % (б).

2.5 больше, чем при содержании 0.15 мас. % Мо, что может указывать и на сохранение высокой ФКА прокаленных при 800°С продуктов. Это имеет значение при высокотемпературной регенерации фотокаталитических материалов “выжиганием” на их поверхности органических продуктов распада красителей.

Отдельных фаз, образованных молибденом (MoO_3 и/или MoO_2), с помощью РФА не обнаружено, что связано с точностью метода (≥ 5 мас. %). Также авторы полагают на примере W-модифицированного диоксида титана [37], что Мо в виде иона Mo^{6+} внедряется в структуру TiO_2 . Ионный радиус Mo^{6+} составляет 0.062 нм, а Ti^{4+} – 0.068 нм [38]. Оттенки серого цвета прокаленных при 500–800°С порошков указывают на наличие в диоксиде титана примеси молибдена, что подтверждается химическим анализом.

Повышение температуры термообработки продуктов гидролиза ведет к сокращению удельной поверхности порошков (табл. 1, рис. 3), связанному с трансформацией рентгеноаморфного продукта в анатаз и рутил. Значения удельной поверхности всех модифицированных образцов остаются довольно высокими во всем диапазоне температур термообработки, что благоприятно сказывается на их адсорбционной способности и ФКА.

Следует заметить, что более развитой поверхностью по сравнению с чистым TiO_2 подобного генезиса обладают менее модифицированные (0.15, 0.3 мас. % Мо) образцы. С повышением содержания Мо от 0.8 до 1.3 мас. % удельная поверхность рентгеноаморфных образцов заметно снижается (рис. 3). С началом фазообразования при температурах выше 400°С эта разница значительно сокращается.

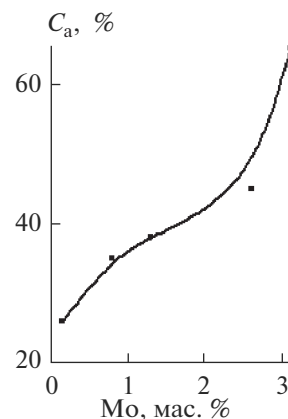


Рис. 2. Зависимость содержания анатаза в образцах диоксида титана, прокаленных при 800°С, от содержания молибдена.

Таким образом, особенностью продуктов синтеза в системе Ti–O–Mo является формирование нескольких полифазных зон в зависимости от модифицирования и температуры термообработки с возможными фазовыми переходами: рентгеноаморфная масса → анатаз → рутил, зависящими от содержания Мо.

Адсорбция и ФКА. Экспериментальные данные по адсорбции (*A*) и ФКА (*E*) различных красителей представлены в табл. 2 и на рис. 4, 5.

Симбатная зависимость между величинами *A* и *E*, наблюдаемая на рис. 4 и 5, совпадает с результатами [39–41].

Данные по адсорбции и ФКА отражают совокупное влияние содержания модификатора, сочетания структурных компонентов и текстуры

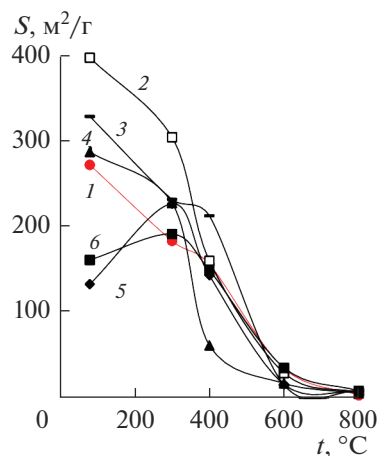


Рис. 3. Зависимости удельной поверхности TiO_2 и Мо-модифицированных порошков TiO_2 от температуры термообработки и содержания Мо: 1 – 0, 2 – 0.15, 3 – 0.3, 4 – 0.8, 5 – 1.3, 6 – 3.1 мас. %.

Таблица 1. Физико-химические свойства TiO_2 и его Мо-модифицированных образцов

Образец	$t, ^\circ\text{C}$	$C, \text{ мас. } \%$				РФА	$S, \text{ м}^2/\text{Г}$	$d, \text{ нм}$
		TiO_2	Cl^-	NH_4^+	Mo^{6+}			
80-Мо-0	80	79.8	1.06	2.84	0	ам	270.0	8.54
300-Мо-0	300	—	—	—	0	ам	258.8	8.9
400-Мо-0	400	98.5	0.06	0.42	0	а	155.4	9.90
600-Мо-0	600	99.8	0	0.02	0	а	34.2	45.0
800-Мо-0	800	—	—	—	0	а, р	2.95	484.3
P-25	—	—	0	0	0	а, р	48.4	29.5
80-Мо-0.15	80	—	<0.001	3.84	—	ам	394	5.9
300-Мо-0.15	300	—	—	—	—	ам	302	7.6
400-Мо-0.15	400	—	—	—	—	а	159	14.5
600-Мо-0.15	600	99.8	<0.001	0.072	0.15	—	29	53
800-Мо-0.15	800	—	—	—	—	а, р	6.3	227
80-Мо-0.3	80	—	<0.001	3.31	—	ам	326	7.1
300-Мо-0.3	300	—	—	—	—	ам	—	—
400-Мо-0.3	400	—	—	—	—	а	211	7.3
600-Мо-0.3	600	99.6	<0.001	0.078	0.3	а, р	15	103
800-Мо-0.3	800	—	—	—	—	а, р	8	179
80-Мо-0.8	80	—	<0.001	4.12	—	ам	285	8.1
300-Мо-0.8	300	—	—	—	—	ам	226	10.2
400-Мо-0.8	400	—	—	—	—	а	61	25
600-Мо-0.8	600	98.77	<0.001	0.064	0.8	а	17	90
800-Мо-0.8	800	—	—	—	—	а, р	5.7	257
80-Мо-1.3	80	—	<0.001	3.91	—	ам	132	17.5
300-Мо-1.3	300	—	—	—	—	ам	225	10.3
400-Мо-1.3	400	—	—	—	—	а	142	10.8
600-Мо-1.3	600	98.1	<0.001	0.05	1.3	а	15.7	91
800-Мо-1.3	800	—	—	—	—	а, р	7.7	186
80-Мо-2.6	80	—	—	—	—	ам	—	—
300-Мо-2.6	300	—	—	—	—	ам	—	—
400-Мо-2.6	400	—	—	—	—	а	—	—
600-Мо-2.6	600	96.1	—	—	2.6	а	—	—
800-Мо-2.6	800	—	—	—	—	а, р	—	—
80-Мо-3.1	80	—	—	—	—	ам	—	—
300-Мо-3.1	300	—	—	—	—	ам	190	12.1
400-Мо-3.1	400	—	—	—	—	а	148	10.4
600-Мо-3.1	600	95.4	—	—	3.1	а	35	55
800-Мо-3.1	800	—	—	—	—	а, р	8.3	238

Примечание. “—” — не определяли, ам — рентгеноаморфная, а — анатаз, р — рутил.

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

Образец	<i>t</i> , °С	РФА	<i>S</i> , м ² /г	<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)	МС (<i>C</i> = 50 мг/л)	анилин (<i>C</i> = 100 мг/л)			
P-25	—	а, р	48	0	0	0	1.2	0	1.2
500-Mo-0	500	а	52.4	3.11	3.8	0.00	0	36.30	34.7
600-Mo-0	600	а	34.2	20.20	3.4	18.20	0	28.26	41.1
800-Mo-0	800	а, р	2.95	1.05	1.7	0.23	0	7.68	4
500-Mo-0.15	500	а	113	0.91	0	0.00	0.66	8.99	17.6
600-Mo-0.15	600	—	29	0.40	2.41	0.00	0.04	21.43	8.4
800-Mo-0.15	800	а, р	6.3	4.11	2.54	3.70	18.32	—	10.7
500-Mo-0.3	500	а	113	2.34	2.5	0.61	13.4	37.53	34
600-Mo-0.3	600	а, р	15	2.20	7.2	3.13	10.7	30.71	24.6
800-Mo-0.3	800	а, р	8	8.00	10.8	6.58	34.0	—	9.3
500-Mo-0.8	500	а	39	2.12	2.1	0.70	6.6	43.55	44.2
600-Mo-0.8	600	а	17	2.17	6.5	3.60	11.5	29.54	24.0
800-Mo-0.8	800	а, р	5.7	7.54	14.2	7.61	33.3	—	11.0
500-Mo-1.3	500	а	79	2.97	5.3	4.25	28.4	28.63	19.4
600-Mo-1.3	600	а	15.7	6.68	10.9	9.56	27.5	9.87	9.7
800-Mo-1.3	800	а, р	7.7	15.19	28.6	12.72	52.5	—	1.1
500-Mo-2.6	500	а	—	9.04	23.3	10.33	54.5	—	47.8
600-Mo-2.6	600	а	—	20.70	37.8	19.35	65.5	—	0
800-Mo-2.6	800	а, р	—	14.75	29.9	9.87	40.2	—	0
500-Mo-3.1	500	а	91	7.34	16.6	12.53	51.9	—	22.2
600-Mo-3.1	600	а	35	16.23	30.1	17.03	64.7	—	14.5
800-Mo-3.1	800	а, р	8.3	11.69	21.4	7.14	43.9	—	0

Примечание. “—” — не определяли, а — анатаз, р — рутил.

порошков, нелинейно зависящих от условий термообработки и объекта деградации. Например, не всегда высокие значения адсорбции и ФКА определяются более развитой поверхностью образцов, прокаленных при температуре 500°С, по сравнению с 600 и даже 800°С (рис. 4, 5).

Mo-модифицированные образцы проявляют более высокую ФКА относительно коммерческого фотокатализатора P-25 фирмы Degussa (табл. 2, рис. 3, 4) и немодифицированного TiO₂ идентичного генезиса. Наилучшие значения адсорбции и ФКА по отношению к ферроину и МС наблюдаются для образцов TiO₂, модифициро-

ванного 1.3 и 3.1 мас. % Mo, а по отношению к анилину — для образцов TiO₂, содержащих 0.3 и 0.8 мас. % Mo. При этом максимальными значениями ФКА по отношению к анилину обладают порошки, прокаленные при температурах 500–600°С, а по отношению к ферроину и МС — при 800°С, что показывает избирательный характер проявления ФКА изучаемых образцов, зависящей от природы красителя и образованных фаз.

Избирательный характер ФКА исследованных материалов по отношению к различным органическим соединениям открывает возможность их применения при организации фотокаталитической

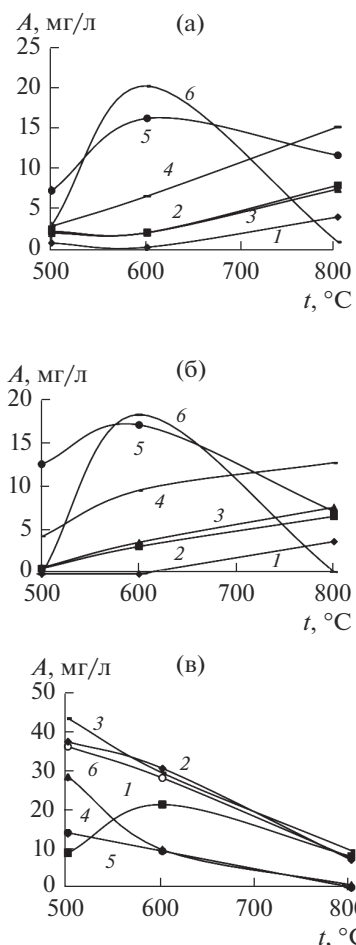


Рис. 4. Зависимости адсорбции красителя от температуры термообработки при содержании Мо в диоксиде титана: 1 – 0.15, 2 – 0.3, 3 – 0.8, 4 – 1.3, 5 – 3.1, 6 – 0 мас. % для ферроина (а), МС (б), анилина (в).

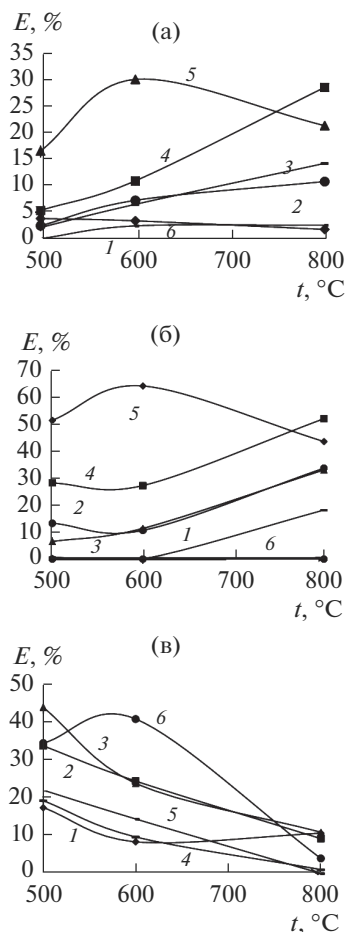


Рис. 5. Зависимости ФКА TiO_2 от температуры термообработки при содержании Мо: 1 – 0.15, 2 – 0.3, 3 – 0.8, 4 – 1.3, 5 – 3.1, 6 – 0 мас. % для ферроина (а), МС (б), анилина (в).

очистки воды от органических примесей по схеме: конкретный ФК – конкретный загрязнитель.

Одним из лучших показателей ФКА обладает образец 600-Мо-3.1, на нем 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. 6.

Снижение ФКА от цикла к циклу связано с отравлением активных центров ФК продуктами разложения органических веществ, которые могут полностью разложиться за большее время или при термообработке порошка при температуре не менее 400°C. Поэтому высушенный при 80°C порошок постепенно теряет свою способность к фотокаталитической деструкции красителя и к 4-му циклу его ФКА составляет менее 2%, в отличие от

образца, регенерированного при температуре 600°C в течение 30 мин. Увеличение времени термообработки до 60 мин приводит к более полной регенерации ФК.

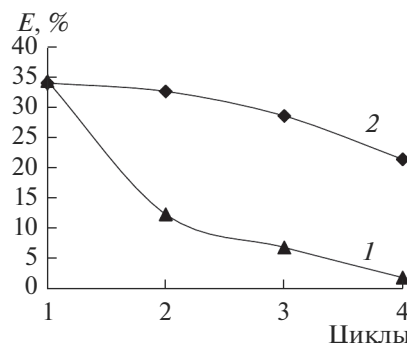


Рис. 6. Зависимости ФКА образца 600-Мо-3.1 от количества циклов на примере ферроина: 1 – порошок после каждого цикла сушили при температуре 80°C, 2 – порошок после каждого цикла регенерировали прокаливанием при температуре 600°C.

Таким образом, фотокаталитические материалы на основе диоксида титана, модифицированного молибденом, эффективно работают в цикле, однако после каждого цикла требуется регенерация при температуре не менее 400°C в течение 30–60 мин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы фотокаталитически активные материалы на основе TiO₂, модифицированного молибденом в интервале 0.15–3.1 мас. % и прокаленные при температурах 500–800°C.

Изучены физико-химические характеристики полученных материалов, их адсорбционные и фотокаталитические свойства. Подтверждено существование симбатной зависимости между массой адсорбированного из водного раствора органического вещества, отнесенной к единице массы ФК, и его ФКА.

Установлены корреляции между физико-химическими, адсорбционными и фотокаталитическими свойствами полученных материалов.

Показано, что максимальную ФКА по отношению к ферроину и МС проявляют образцы, модифицированные 1.3–3.1 мас. % Мо, прокаленные при 600°C. По отношению к анилину максимальной ФКА обладают образцы, содержащие 0.3 и 0.8 мас. % Мо. Наблюдаемые различия значений ФКА по отношению к разным красителям, по-видимому, связаны с их отличными редокс-потенциалами. Тем не менее наиболее универсальным ФК является образец 600-Мо-3.1.

На примере образца 600-Мо-3.1 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 разложения органических веществ, которые могут разложиться за большее время или при термообработке порошка при температуре не менее 400°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Renz C.* Lichtreaktionen der Oxyde des Titans, Cers und der Erdsäuren // *Helv. Chim. Acta.* 1921. V. 4. P. 961–968. <https://doi.org/10.1002/hlca.192100401101>
2. *Keidel E.* The Fading of Aniline Dyes in the Presence of Titanium White // *Farben-Ztg.* 1929. V. 34. P. 1242–1243.
3. *Fujishima A., Honda K.* Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // *Nature.* 1972. V. 238. № 5358. P. 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
4. *Dong H., Zeng G., Tang L., Fan C., Zhang C., He X.* An Overview on Limitations of TiO₂-Based Particles for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants and the Corresponding Countermeasures // *Water. Res.* 2015. V. 79. P. 128–146. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.038>
5. *Jiang L., Wang Y., Feng C.* Application of Photocatalytic Technology in Environmental Safety // *Procedia Eng.* 2012. V. 45. P. 993–997. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.08.271>
6. *Tasbihi M., Călin I., Šuligoj A., Fanetti M., Lavrenčič Štangar U.* Photocatalytic Degradation of Gaseous Toluene by Using TiO₂ Nanoparticles Immobilized on Fiberglass Cloth // *J. Photochem. Photobiol., A.* 2017. V. 336. P. 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.12.025>
7. *Bhattacharyya A., Kawi S., Ray M.B.* Photocatalytic Degradation of Orange II by TiO₂ Catalysts Supported on Adsorbents // *Catal. Today.* 2004. V. 98. № 3. P. 431–439. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.08.010>
8. *Jacoby W.A., Maness P.C., Wolfrum E.J., Blake D.M., Fennell J.A.* Mineralization of Bacterial Cell Mass on a Photocatalytic Surface in Air // *Environ. Sci. Technol.* 1998. V. 32. № 17. P. 2650–2653. <https://doi.org/10.1021/es980036f>
9. *Caballero L., Whitehead K.A., Allen N.S., Verran J.* Inactivation of Escherichia Coli on Immobilized TiO₂ Using Fluorescent Light // *J. Photochem. Photobiol., A.* 2009. V. 202. № 2. P. 92–98. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.11.005>
10. *Hsuan-Liang Liu, Thomas C.-K. Yang.* Photocatalytic Inactivation of Escherichia Coli and Lactobacillus Helveticus by ZnO and TiO₂ Activated with Ultraviolet Light // *Process Biochem.* 2003. V. 39. № 4. P. 475–481. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00084-0](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00084-0)
11. *Burton P., Peterson E., Boyle T. et al.* Synthesis of High Surface Area ZnO(0001) Plates as Novel Oxide Supports for Heterogeneous Catalysts // *Catal. Lett.* 2010. V. 139. № 1. P. 26–32. <https://doi.org/10.1007/s10562-010-0405-1>
12. *Bigozzi C.A., Caramori S., Cristino V. et al.* Nanostructured Photoelectrodes Based on WO₃: Applications to Photooxidation of Aqueous Electrolytes // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. № 6. P. 2228–2246. <https://doi.org/10.1039/c2cs35373c>
13. *Tian L., Ye L., Liu J. et al.* Solvothermal Synthesis of CNTs–WO₃ Hybrid Nanostructures with High Photocatalytic Activity under Visible Light // *Catal. Commun.* 2012. V. 17. P. 99–103. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.10.023>
14. *Franking R., Li L., Lukowski M.A. et al.* Facile Post-Growth Doping of Nanostructured Hematite Photoanodes for Enhanced Photoelectrochemical Water Oxidation // *Energy Environ. Sci.* 2013. V. 6. № 2. P. 500–512. <https://doi.org/10.1039/C2EE23837C>
15. *Bang J.U., Lee S.J., Jang J.S. et al.* Geometric Effect of Single or Double Metal-Tipped CdSe Nanorods on Photocatalytic H₂ Generation // *J. Phys. Chem. Lett.* 2012. V. 3. № 24. P. 3781–3785. <https://doi.org/10.1021/jz301732n>
16. *Wang J., Yin S., Zhang Q. et al.* Mechanochemical Synthesis of Fluorine-Doped SrTiO₃ and Its Photo-oxidation Properties // *Chem. Lett.* 2003. V. 32. № 6. P. 540–541. <https://doi.org/10.1246/cl.2003.540>
17. *Bhatkhande D.S., Pangarkar V.G., Beenackers A.A.C.M.* Photocatalytic Degradation for Environmental Applications – a Review // *J. Chem. Technol. Biotechnol.*

2002. V. 77. № 1. P. 102–116.
<https://doi.org/10.1002/jctb.532>
18. Jimmy C.Y.U., Wingkei H.O., Jiaguo Y.U., Hoyin Y.I.P., Po Keung Wong, Jincai Zhao. Efficient Visible-Light-Induced Photocatalytic Disinfection on Sulfur-Doped Nanocrystalline Titania // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. № 4. P. 1175–1179.
<https://doi.org/10.1021/es035374h>
19. Wanjun Wang, Guocheng Huang, Jimmy C.Yu., Po Keung Wong. Advances in Photocatalytic Disinfection of Bacteria: Development of Photocatalysts and Mechanisms // *J. Environ. Sci.* 2015. V. 34. P. 232–247.
<https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.05.003>
20. Karvinen S.M. The Effects of Trace Element Doping on the Optical Properties and Photocatalytic Activity of Nanostructured Titanium Dioxide // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. V. 42. № 5. P. 1035–1043.
<https://doi.org/10.1021/ie020358z>
21. Szczepanik B. Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants over Clay-TiO₂ Nanocomposites: A Review // *Appl. Clay Sci.* 2017. V. 141. P. 227–239.
<https://doi.org/10.1016/j.jclay.2017.02.029>
22. Hayat Khan, Dimitrios Berk. Synthesis, Physicochemical Properties and Visible Light Photocatalytic Studies of Molybdenum, Iron and Vanadium Doped Titanium Dioxide // *React. Kinet., Mech. Catal.* 2014. V. 111. № 1. P. 393–414.
<https://doi.org/10.1007/s11144-013-0637-3>
23. Sedneva T.A., Lokshin E.P., Kalinnikov V.T., Belikov M.L. Photocatalytic Activity of Tungsten-Modified Titanium Dioxide // *Dokl. Phys. Chem.* 2012. V. 443. Part 1. P. 57–59.
<https://doi.org/10.1134/S0012501612030037>
24. Sedneva T.A., Lokshin E.P., Belikov M.L., Beljaevskij A.T. Structure and Morphology of Iron-Modified Titania Powders // *Inorg. Mater.* 2011. V. 47. № 11. P. 1205–1213.
<https://doi.org/10.1134/S0020168511100177>
25. Седнева Т.А., Локушин Э.П., Беликов М.Л., Беляевский А.Т. Синтез и исследование фотокаталитических оксидных наноконпозитов титана(IV) и кобальта(II) // *Хим. технология.* 2015. Т. 16. № 7. С. 398–407.
26. Devi L.G., Murthy B.N. Characterization of Mo Doped TiO₂ and Its Enhanced Photo Catalytic Activity under Visible Light // *Catal. Lett.* 2008. V. 125. № 3. P. 320–330.
<https://doi.org/10.1007/s10562-008-9568-4>
27. Li C.X., Zhang D., Jiang Z.H., Yao Z.P., Jia F.Z. Mo-Doped Titania Films: Preparation, Characterization and Application for Splitting Water // *New J. Chem.* 2011. V. 35. № 2. P. 423–429.
<https://doi.org/10.1039/C0NJ00409J>
28. Li M., Zhang J., Zhang Y. Electronic Structure and Photocatalytic Activity of N/Mo Doped Anatase TiO₂ // *Catal. Commun.* 2012. V. 29. P. 175–179.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.10.014>
29. Devi L.G., Murthy B.N., Kumar S.G. Photocatalytic Activity of V⁵⁺, Mo⁶⁺ and Th⁴⁺ Doped Polycrystalline TiO₂ for the Degradation of Chlorpyrifos under UV/Solar Light // *J. Mol. Catal., A.* 2009. V. 308. № 1–2. P. 174–181.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.04.007>
30. Shahmoradi B., Ibrahim I.A., Sakamoto N., Ananda S., Guru Row T.N., Soga Kohei, Byrappa K., Parsons S., Shimizu Yoshihisa. In situ Surface Modification of Molybdenum-Doped Organic-Inorganic Hybrid TiO₂ Nanoparticles under Hydrothermal Conditions and Treatment of Pharmaceutical Effluent // *Environ. Technol.* 2010. V. 31. № 11. P. 1213–1220.
<https://doi.org/10.1080/09593331003592261>
31. Huang J., Guo X., Wang B., Li L., Zhao M., Dong L., Liu X., Huang Y. Synthesis and Photocatalytic Activity of Mo-Doped TiO₂ Nanoparticles // *J. Spectrosc.* 2015. V. 2015. P. 1–8.
<https://doi.org/10.1155/2015/681850>
32. Wang Z.C., Hu X.F., Helmersson U.P. Peroxo Sol–Gel Preparation: Photochromic/Electrochromic Properties of Mo–Ti Oxide Gels and Thin Films // *J. Mater. Chem.* 2000. V. 10. № 10. P. 2396–2400.
<https://doi.org/10.1039/b004933f>
33. Miyauchi M., Nakajima A., Watanabe T., Hashimoto K. Photocatalysis and Photoinduced Hydrophilicity of Various Metal Oxide Thin Films // *Chem. Mater.* 2002. V. 14. № 6. P. 2812–2816.
<https://doi.org/10.1021/cm020076p>
34. Седнева Т.А., Локушин Э.П., Беликов М.Л., Калинин В.Т. Способ получения фотокаталитического наноконпозита, содержащего диоксид титана: Пат. № 2435733. РФ. Ин.-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья КНЦ РАН. Бюл. № 34.
35. Sedneva T.A., Lokshin E.P., Belikov M.L. Ferroin Adsorption on TiO₂-Based Photocatalytic Materials // *Inorg. Mater.* 2012. V. 48. № 5. P. 480–487.
<https://doi.org/10.1134/S0020168512050160>
36. Matthews R.W., McEvoy S.R. Destruction of Phenol in Water with Sun, Sand, and Photocatalysis // *Sol. Energy.* 1992. V. 49. № 6. P. 507–513.
[https://doi.org/10.1016/0038-092X\(92\)90159-8](https://doi.org/10.1016/0038-092X(92)90159-8)
37. Belikov M.L., Sedneva T.A., Lokshin E.P. Adsorptive and Photocatalytic Properties of Tungsten-Modified Titanium Dioxide // *Inorg. Mater.* 2021. V. 57. № 2. P. 146–153.
<https://doi.org/10.1134/S0020168521020023>
38. Khan M., Xu J., Chen N., Cao W. First Principle Calculations of the Electronic and Optical Properties of Pure and (Mo, N) co-Doped Anatase TiO₂ // *J. Alloys Comp.* 2012. V. 513. P. 539–545.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.11.002>
39. 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>
40. 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)
41. Khalyavka T.A., Kapinus E.I., Viktorova T.I., Tsyba N.N. Adsorption and Photocatalytic Properties of Nanodimensional Titanium–Zinc Oxide Composites // *Theor. Exp. Chem.* 2009. V. 45. № 4. P. 234–238.
<https://doi.org/10.1007/s11237-009-9087-4>