Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. Вып. 2

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ТИТАНА(IV) И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

© А. Ю. Вахрушев¹, Д. С. Крайнов², Т. Б. Бойцова², В. В. Горбунова², В. Н. Пак²

 ¹ Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, 198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д. 4
² Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена, 191186, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, д. 48 E-mail: nanochimiste@gmail.com

> Поступила в Редакцию 17 апреля 2019 г. После доработки 16 октября 2019 г. Принята к публикации 14 декабря 2019 г.

Исследовано влияние фазового состава, присутствия наночастиц серебра и pH среды на каталитическую активность гетерофазных материалов на основе оксида титана(IV) в реакциях фотодеградации метилового оранжевого и метиленового синего. Установлено, что наибольшая степень фотодеградации красителей достигается, когда соотношение фаз анатаз/рутил в фотокатализаторе находится в диапазоне от 60/40 до 50/50 (мас%), образцы фотокатализатора модифицированы частицами серебра, а значения pH растворов красителей составляют менее 5. Обоснование выявленных закономерностей основано на использовании данных энергетических характеристик фаз TiO₂ и серебра.

Ключевые слова: *оксид титана(IV); наночастицы серебра; фотокатализ* DOI: 10.31857/S0044461820020176

Оксид титана(IV) является одним из самых распространенных фотокатализаторов. Многообразие методов синтеза TiO_2 (золь-гель [1], гидротермальный [2], электрохимический [3]) позволяют варьировать состав и структуру получаемого материала.

Гетерофазные анатаз/рутил (модификации TiO₂) системы обладают более высокой фотокаталитической активностью, чем чистые анатаз или рутил [4–6]. Причина данного явления заключается в пространственном разделении фотогенерированных носителей заряда, однако единого мнения о направлении переноса заряда нет. В литературе имеются сведения как о перемещении фотогенерированных электронов из фазы рутила к анатазу [7, 8], так и в обратном направлении [9, 10]. Снижению рекомбинации носителей заряда и повышению фотокаталитической активности также способствует модификация TiO₂ наночастицами металлов [11], оксидов [12], сульфидов [13] и т. п.

Ранее мы сообщали о темплатном методе синтеза [14], который позволяет получать оксид титана(IV) с высокой удельной поверхностью и контролируемым фазовым составом, а также модифицировать его нано-

частицами переходных металлов. В работе [15] было показано, что полученные материалы обладают каталитической активностью в реакции фотодеградации метилового оранжевого.

Целью данной работы являлось установление корреляций между составом и строением TiO₂ и TiO₂/Ag материалов и их каталитическими свойствами в реакции фотодеградации метилового оранжевого и метиленового синего.

Экспериментальная часть

Получение образцов оксида титана(IV) и модификацию их наночастицами серебра осуществляли темплатным способом по описанной ранее методике [16]. В качестве темплата для формирования оксида титана(IV) использовали беленую сульфатную целлюлозу (Илим, Санкт-Петербург). Образцы целлюлозы без предварительной обработки пропитывали 2.5%-ным раствором тетра-н-бутоксида титана(IV) в пропаноле-2, после чего сушили на воздухе при температуре 100°С. Отжиг темплата проводился в фарфоровых тиглях в муфельной печи Wise Therm в течение 20 мин при температуре 500–950°С на воздухе. Оксид титана(IV), модифицированный наночастицами серебра, получали по двустадийной методике. Образец целлюлозы пропитывали $5.0 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot n^{-1}$ раствором нитрата серебра в пропаноле-2, при этом предполагалось, что после высушивания масса нитрата серебра в образце соответствовала навеске, используемой для приготовления раствора. После высушивания на воздухе при температуре 100°С образец помещали в 2.5%-ный раствор тетра-*н*-бутоксида титана(IV) в пропаноле-2. Дальнейшие операции были аналогичны описанным выше для синтеза немодифицированного оксида титана(IV).

Площадь удельной поверхности TiO_2 и TiO_2/Ag определяли, используя метод адсорбции паров воды. Количество адсорбированной воды определяли при комнатной температуре весовым способом, задавая относительное давление пара в интервале $p/p_0 = 0.10-0.99$ с помощью растворов серной кислоты соответствующих концентраций.

Структуру образцов, немодифицированных и модифицированных серебром, анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM 7600F, снабженного энергодисперсионным анализатором EDS SDD Oxford.

Фазовый состав образцов устанавливали методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7. Для анализа использовалось характеристическое излучение медного анода $Cu_{K_{\alpha}}$ с длиной волны 0.154 нм. Оценка размеров кристаллитов *D* оксида титана(IV) и частиц серебра была проведена по формуле Селякова–Шерера [17].

Соотношение фаз анатаз/рутил в образцах рассчитывали по формуле [18]

$$x_{\rm p} = 1.100/(1 + kI_{\rm a}/I_{\rm p}),$$

где x_p — содержание рутила в смеси (%); I_a и I_p — интегральные интенсивности соответственно (101) и (110) рефлекса анатаза и рутила; k — коэффициент, равный тангенсу угла наклона калибровочной кривой, представляющей собой зависимость отношения интенсивностей I_a/I_p стандартов как функцию отношения их масс m_a/m_p , в условиях эксперимента k = 0.794.

Регистрация спектров поглощения осуществлялась с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-2550.

Фотокаталитические свойства структурированных образцов исследовали в реакции разложения метилового оранжевого (Sigma-Aldrich, 85%) и метиленового синего (Sigma-Aldrich, \geq 82%), концентрация водных растворов которых составляла 2.5 · 10⁻⁵ моль·л⁻¹.

Для подщелачивания раствора до pH 10 использовался кристаллический карбонат натрия (х.ч., ЗАО «Вектон»). Эксперименты при рН 3.6 и 4.6 проводили в среде цитратного буфера. Соотношение массы катализатора и объема раствора красителей составляло 3 мг на 10 мл. Облучение растворов производилось при интенсивном перемешивании монохроматическим УФ-светом лампы Philips TUV 4W/ G4 T5 с длиной волны 254 нм и интенсивностью $3.0 \cdot 10^{16}$ квант см⁻² · с⁻¹; толщина слоя облучаемого раствора — 15 мм. Перед началом экспонирования образцы выдерживали в течение 30 мин в темноте в растворе метилового оранжевого или метиленового синего для установления равновесия процессов адсорбции-десорбции в системе краситель-ТіО₂. Каталитическую активность образцов оценивали спектрофотометрически по спаду характерного для метилового оранжевого и метиленового синего поглощения. Оценка относительной скорости разложения соединений производилась по тангенсу угла наклона кинетической кривой, отражающей зависимость изменения оптической плотности от времени облучения.

Обсуждение результатов

Типичные образцы фотокатализатора представляют собой волокнистый материал, повторяющий форму исходных волокон целлюлозы, с пористыми стенками (рис. 1), сформированными за счет выделяющихся при горении органического темплата и тетра-н-бутоксида титана(IV) дымовых газов. Размер пор варьируется от 50 до 200 нм для чистого TiO₂ и от 70 до 230 нм — для модифицированного серебром. Больший размер пор в случае модифицированных образцов объясняется дополнительным выделением газов (NO₂ и O₂) при термическом разложении нитрата серебра. Удельная поверхность полученных темплатным методом образцов TiO₂ составляет 55-60 м²·г⁻¹, TiO₂/Ag — 80-85 м²·г⁻¹ и, как и размер пор, не зависит от температуры отжига. Фазовый состав TiO2 и TiO2/Ag фотокатализаторов определяется температурой отжига целлюлозного темплата. Повышение температуры отжига TiO₂ и TiO₂/Ag от 500 до 950°С приводит к первоначальному формированию фазы анатаза, индексируемой по дифракционным пикам при 20, равном 24.9 (101), 38.3 (004), 48.2° (200) (PDF N 00-001-0562), a затем ее постепенной трансформации в рутил с характерными пиками при 26.9 (110), 35.6 (101), 40.7 (111), 43.7 (210) и 53.8° (211) (PDF N 00-001-1292). При 950°С образцы преимущественно состоят из рутила (табл. 1). В дифрактограммах TiO₂/Ag при-



Рис. 1. Изображения оксида титана(IV) (*a*) и оксида титана(IV), модифицированного наночастицами серебра (*б*), после отжига при 650°С в течение 20 мин, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа.

сутствуют пики, соответствующие рефлексам серебра при 20, равном 38.1 (111), 44.5 (200), 64.4 (220) и 78.0° (311), относящиеся к кубической кристаллической структуре металла (PDF N 00-004-0783). Содержание серебра в образцах составляет 2.50–2.55 ат% и не зависит от температуры отжига.

Для исследования каталитической активности образцов были выбраны водные растворы метилового оранжевого и метиленового синего, что обусловлено их высокой устойчивостью к действию УФ-света в отсутствие TiO₂ и наличием полос поглощения в видимой области спектра.

Облучение УФ-светом водных растворов красителей приводит к снижению интенсивности полосы поглощения метилового оранжевого при 465 нм и характеристических полос димерной (612 нм) и мономерной (668 нм) форм метиленового синего (рис. 2), что свидетельствует об изменениях в структуре этих соединений. Установлено, что скорость фотодеградации красителей зависит от соотношения кристаллических фаз TiO₂, наличия частиц серебра в образцах фотокатализатора и pH растворов метилового оранжевого и метиленового синего.

На рис. 3 представлены типичные кинетические кривые фотокаталитического разложения метиленового синего, аналогичные кривые для метилового



Рис. 2. Эволюция спектров поглощения водных растворов метилового оранжевого (*a*) и метиленового синего (*б*) при облучении УФ-светом в присутствии TiO₂ катализатора.

оранжевого рассмотрены в статье [15]. Вид кинетических кривых (рис. 3) и значения относительной скорости деградации метилового оранжевого

Таблица 1

Содержание рутила в образцах катализаторов в зависимости от температуры отжига целлюлозного темплата

Образец	Содержание рутила, %, при температуре, °С				
	500	650	750	850	950
TiO ₂	0	16.5	38.5	91.0	97.5
TiO ₂ /Ag	10.6	25.0	38.0	92.5	98.0



Рис. 3. Кривые фотокаталитического разложения водных растворов метиленового синего в присутствии TiO_2 (2, 4, 6) и TiO_2/Ag (3, 5, 7), полученных при температуре отжига 650 (2, 3), 750 (4, 5), 850°С (6, 7) и без катализатора (1).

и метиленового синего (табл. 2) свидетельствуют о большей каталитической активности гетерофазных TiO₂/Ag образцов. Анализ данных табл. 2 и сопоставление значений оптической плотности, достигаемых за одинаковый интервал облучения (рис. 3), позволили определить оптимальный фазовый состав катализаторов, который вызывает наиболее полное обесцвечивание растворов метилового оранжевого и метиленового синего. Наилучший результат для обоих видов красителей наблюдается при температуре отжига целлюлозного темплата 750–800°С (рис. 4). Соотнесение этих температур с динамикой изменения фазового состава (табл. 1) показало, что оптимальное соотношение анатаз/рутил (мас%) в образцах фотока-



Рис. 4. Зависимость значений максимума оптической плотности растворов метилового оранжевого (D⁴⁶⁵) и метиленового синего (D⁶⁶⁸) при УФ-облучении в течение 45 мин от температуры отжига TiO₂ (1, 3) и TiO₂/Ag (2, 4) катализаторов. рН растворов красителей 4.6.

тализатора варьируется от 60/40 до 50/50. Схожесть полученных значений соотношений фаз, а также близость размеров частиц анатаза и рутила (табл. 3) в TiO_2 и TiO_2/Ag материалах позволяет утверждать, что повышение каталитической активности образцов TiO_2/Ag в реакции фоторазложения метилового оранжевого и метиленового синего вызвано главным образом влиянием частиц серебра.

Полученные результаты проясняют данные зонных диаграмм TiO₂ (рис. 5). Как известно, анатаз и рутил являются полупроводниками *n*-типа [10], ширина их запрещенных зон (W) составляет 3.20 и 3.03 эВ соответственно. Различие в термодинамических работах выхода (ϕ) анатаза (5.1 эВ) и рутила

Таблица 2

Зависимость относительной скорости фотокаталитического разложения метилового оранжевого и метиленового синего (pH 7) от температуры отжига образцов TiO₂ и TiO₂/Ag

Температура отжига, °С	Относительная скорость фоторазложения				
	TiO ₂		TiO ₂ /Ag		
	метиленовый синий	метиловый оранжевый	метиленовый синий	метиловый оранжевый	
650	0.007	0.07	0.005	0.03	
750	0.01	0.10	0.008	0.07	
850	0.005	0.08	0.002	0.04	



Рис. 5. Схема энергетических уровней фаз анатаз/рутил до (*a*) и после (*б*) соприкосновения и установления термодинамического равновесия.

(4.8 эВ) [19] и близость энергий Ферми к краю зоны проводимости [20] определяют положение зоны проводимости анатаза на 0.3 эВ глубже, чем у рутила. В результате контакта частиц разных фаз происходит выравнивание уровней Ферми (рис. 5, δ) и возникновение потенциального барьера в ~0.17 эВ, который должна преодолеть дырка, переходя из рутила в анатаз. Вследствие этого становится возможным разделение зарядов и повышение каталитической активности гетерофазных композитов по сравнению с чистыми анатазом и рутилом. Действительно, в условиях описанного эксперимента при температурах отжига ниже 750°С в образцах преобладает фаза анатаза, а выше 800°С — рутила (табл. 1), демонстрирующая меньшую каталитическую активность.

Близкая по смыслу схема может быть предложена для объяснения активности системы TiO₂/Ag (рис. 6). В результате контакта частиц серебра и рутила при

установлении термодинамического равновесия часть электронов из серебра переходит в рутил (работа выхода серебра составляет 4.26 эВ [19]). Результатом процесса является повышение потенциального барьера до ~0.54 эВ, который должна преодолеть дырка, переходя из металла в рутил. В этом случае наряду с переносом заряда в оксиде титана(IV) при УФ-возбуждении следует допустить возможность «перетекания» электронов через межграничную поверхность на серебро. Следует ожидать, что в случае композитов TiO_{2(анатаз})/Ag потенциальный барьер будет выше (~0.84 эВ). Однако наличие ионов серебра промотирует рутилизацию [16], в результате которой окружение частиц серебра составляет рутил.

Немаловажным фактором, влияющим на фотокаталитические свойства, является размер наночастиц серебра. Сопоставление данных табл. 3 и рис. 3 позволило установить оптимальный размер частиц,

Таблица З
Средний размер частиц анатаза, рутила и серебра в немодифицированном и модифицированном серебром оксиде
титана(IV)

	Средний размер частиц, нм				
Температура отжига, °С	TiO ₂		TiO ₂ /Ag		
	анатаз	рутил	анатаз	рутил	серебро
500	16.0		15.4	19.8	11.5
650	18.7	22.3	16.1	19.7	16.5
750	19.7	23.0	17.6	20.0	19.2
850	21.5	30.2	22.2	23.0	22.0
950	18.0	38.0	18.5	29.5	22.5



Рис. 6. Схема энергетических уровней фаз рутил/серебро до (*a*) и после (*б*) соприкосновения и установления термодинамического равновесия.

который в условиях эксперимента составил 19 ± 3 нм (отжиг при 650–950°С). Частицы меньшего размера (11.5 \pm 2 нм, отжиг при 500°С) влияют на каталитические свойства в меньшей степени, что может быть обусловлено меньшей длиной пробега захватываемых частицей электронов и последующей рекомбинацией зарядов.

Установлено, что фотокаталитическая активность образцов TiO₂ и TiO₂/Ag зависит от pH растворов красителей. При этом выявлены следующие закономерности (табл. 4):

 с ростом pH скорость обесцвечивания растворов метилового оранжевого и метиленового синего уменьшается при использовании как модифицированных серебром, так и чистых TiO₂ катализаторов;

— при pH < 5 активность TiO_2/Ag превышает в 1.5–2.0 раза таковую для TiO_2 при фотодеградации метилового оранжевого и в 2.0–2.5 раза в случае метиленового синего;

— при pH > 5 скорость фотодеградации метилового оранжевого в присутствии TiO_2 выше в 1.5–2.0, а метиленового синего — в 1.25 раза.

Подобные экспериментальные наблюдения можно объяснить с точки зрения возможности сдвига уровня Ферми в TiO₂ при варьировании pH. Повышение концентрации протонов в системе приводит к понижению энергии уровня Ферми анатаза и (или) рутила. В случае контакта фаз анатаз/рутил (рис. 5) подобный сдвиг Е_F наблюдается в обеих фазах, поэтому величина потенциального барьера изменяется незначительно. При межфазном контакте рутил/серебро (рис. 6) возникающее контактное электрическое поле вызывает усиление изгиба краев зоны проводимости и валентной зоны рутила по сравнению с наблюдаемой в нейтральной среде. Результатом процесса является повышение потенциального барьера (>0.54 эВ), величина которого будет определяться характерным для данного рН значением работы выхода рутила

Таблица 4

Зависимость относительной скорости фоторазложения метилового оранжевого и метиленового синего от pH среды Температура отжига образцов TiO₂ и TiO₂/Ag 650°C

	Относительная скорость фоторазложения				
pН	метиловый оранжевый		метиленовый синий		
	TiO ₂	TiO ₂ /Ag	TiO ₂	TiO ₂ /Ag	
3.6	8.70	16.8	0.012	0.025	
4.6	1.40	3.00			
7	0.07	0.03	0.007	0.005	
10	0.01	0.004			

 $(\Delta = \phi_p - \phi_{Ag})$ и увеличиваться при снижении pH. Таким образом, низкие значения pH способствуют более полному разделению заряда в композитах ТіО₂/Аg и как следствие повышению каталитических свойств материалов по сравнению с чистыми TiO₂ образцами. При увеличении рН растворов красителей происходит сдвиг Е_F в область положительных значений. В результате контакта частиц рутила и серебра электроны перемещаются из рутила в серебро. При этом металл заряжается отрицательно, а полупроводник положительно. Для миграции фотогенерированных в TiO₂ электронов из зоны проводимости в серебро требуется преодолеть потенциальный барьер, величина которого будет увеличиваться с повышением рН. Наличие барьера в свою очередь способствует рекомбинации зарядов в фазе TiO2 и снижению фотокаталитической активности TiO₂/Ag композитов.

Выводы

Таким образом, фотокаталитическая активность TiO₂ материалов определяется совокупностью факторов: соотношением кристаллических фаз, присутствием наночастиц серебра и pH среды поллютанта. Применение диаграмм положения границ зон в полупроводниках и металлах позволило объяснить наблюдаемые эффекты и использовать полученные представления для прогнозирования каталитической активности и конструирования гетерофазных катализаторов.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке конкурса грантов для студентов вузов, расположенных на территории Санкт-Петербурга, аспирантов вузов, отраслевых и академических институтов, расположенных на территории Санкт-Петербурга (ПСП № 18505).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Вахрушев Александр Юрьевич, ORCID: https:// orcid.org/0000-0001-7758-0216

Крайнов Дмитрий Сергеевич, ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-8420-6641 *Бойцова Татьяна Борисовна*, д.х.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6797-4147

Горбунова Валентина Васильевна, к.т.н., доц., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3736-0125

Пак Вячеслав Николаевич, д.х.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0991-9921

Список литературы

- Ishikawa Y., Honda H., Sugahara Y. Preparation of titania from tetrakis (diethylamino)titanium via hydrolysis // J. Sol-gel Sci. Technol. 2000. V. 19. N 1. P. 365–369. https://doi.org/10.1023/A:1008718723502
- Jämting A. K., Bell J. M., Swain M. V., Wielunski L. S., Clissold R. Measurement of the micro mechanical properties of sol-gel TiO₂ films // Thin Solid Films. 1998. V. 332. N 1. P. 189–194. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01102-X
- [3] Natarajan C., Nogami G. Cathodic electrodeposition of nanocrystalline titanium dioxide thin films // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. N 5. P. 1547–1550. https://dx.doi.org/10.1149/1.1836677
- [4] Li G., Dimitrijevic N. M., Chen L., Nichols J. M., Rajh T., Gray K. A. The important role of tetrahedral Ti⁴⁺ sites in the phase transformation and photocatalytic activity of TiO₂ nanocomposites // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. N 16. P. 5402–5403. https://doi.org/10.1021/ja711118u
- [5] Baiju K. V., Zachariah A., Shukla S., Biju S., Reddy M. L. P., Warrier K. G. K. Correlating photoluminescence and photocatalytic activity of mixed-phase nanocrystalline titania // Catal. Lett. 2009. V. 130. N 1–2. P. 130–136. https://doi.org/10.1007/s10562-008-9798-5
- [6] Lv K., Yu J., Deng K., Li X., Li M. Effect of phase structures on the formation rate of hydroxyl radicals on the surface of TiO₂ // J. Phys. Chem. Solids. 2010. V. 71. N 4. P 519–522.
 - https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2009.12.026
- [7] Ohno T., Tokieda K., Higashida S., Matsumura M. Synergism between rutile and anatase TiO₂ particles in photocatalytic oxidation of naphthalene // Appl. Catal. A. 2003. V. 244. N 2. P. 383–391. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00610-5
- [8] Scanlon D. O., Dunnill C. W. Buckeridge J., Shevlin S. A., Logsdail A. J., Woodley S. M., Catlow C. R. A., Powell M. J., Palgrave R. G., Parkin I. P., Watson G. W., Keal T. W., Sherwood P., Walsh A., Sokol A. A. Band alignment of rutile and anatase TiO₂ // Nature Mater. 2013. V. 12. N 9. P.798– 801. https://doi.org/10.1038/NMAT3697
- [9] Kawahara T., Konishi Y., Tada H., Tohge N., Nishii J., Ito S. A patterned TiO₂(Anatase)/TiO₂(Rutile) bilayertype photocatalyst: Effect of the anatase/rutile junction on the photocatalytic activity // Angew. Chem. Int.

Ed. 2002. V. 41. N 15. P. 2811-2813. https:// doi.org/10.1002/1521-3757(20020802)114:15< 2935::AID-ANGE2935>3.0.CO;2-6

[10] Liu S., Yan Y., Guan W., Li M., Jiang R. Role of n-n anatase-rutile heterojunction in the photocatalysis of mixed-phase titania // Asian J. Chem. 2013. V. 25. N 3. P. 1307–1310.

http://dx.doi.org/10.14233/ajchem.2013.12956

- [11] Jakob M., Levanon H., Kamat P. V. Charge distribution between UV-irradiated TiO₂ and gold nanoparticles: Determination of shift in the Fermi level // Nano Lett. 2003. V. 3. N 3. P. 353–358. https://doi.org/10.1021/nl0340071
- [12] Binas V., Venieri D., Kotzias D., Kiriakidis G. Modified TiO₂ based photocatalysts for improved air and health quality // J. Materiomics. 2017. V. 3. N 1. P. 3–16. https://doi.org/10.1016/j.jmat.2016.11.002
- [13] Yu Z., Meng J., Xiao J., Li Y., Li Y. Cobalt sulfide quantum dots modified TiO₂ nanoparticles for efficient photocatalytic hydrogen evolution // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. N 28. P. 15387–15393. https:// doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.07.165.
- [14] Вахрушев А. Ю., Горбунова В. В., Бойцова Т. Б., Стожаров В. М., Луканина Т. Л. Синтез мезоструктурированного материала на основе TiO₂ и его функционализация наночастицами серебра // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 12. С. 1311– 1315. https://doi.org/10.7868/S0002337X13120142 [Vakhrushev A. Y., Gorbunova V. V., Boitsova T. B., Stozharov V. M., Lukanina T. L. Synthesis of mesostructured TiO₂-based material and its functionalization with silver nanoparticles // Inorg. Mater. V. 49. N 12. P. 1209–1212.

https://doi.org/10.1134/S0020168513120145].

[15] Вахрушев А. Ю., Горбунова В. В., Бойцова Т. Б., Стожаров В. М. Структура и фотокаталитические свойства материалов на основе оксида титана(IV) и наночастиц серебра // ЖОХ. 2016. Т. 86. № 4. С. 603–608 [Vakhrushev A. Y., Gorbunova V. V., Boitsova T. B., Stozharov V. M. Structure and photocatalytic properties of materials based on titanium dioxide and silver nanoparticles // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. N 4. P. 792–797. https://doi.org/10.1134/S1070363216040058].

[16] Вахрушев А. Ю., Бойцова Т. Б., Горбунова В. В., Стожаров В. М. Влияние добавок серебра на структурно-фазовые свойства композитов TiO₂/ Ag // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 2. С. 156– 160. https://doi.org/10.7868/S0002337X17020154 [Vakhrushev A. Y., Boitsova T. B., Gorbunova V. V., Stozharov V. M. Effect of silver additions on the structural properties and phase composition of TiO₂/ Ag composites // Inorg. Mater. 2017. V. 53. N 2. P. 171–175.

https://doi.org/10.1134/S0020168517020157].

- [17] Langford J. I., Wilson A. J. C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size // J. Appl. Cryst. 1978. V. 11. N 2. P. 102–113. https://doi.org/10.1107/S0021889878012844
- [18] Spurr R. A., Myers H. Quantitative analysis of anataserutile mixtures with an X-ray diffractometer // Anal. Chem. 1957. V. 29. N 5. P. 760–762. http://dx.doi.org/10.1021/ac60125a006
- [19] Tsukamoto D., Shiro A., Shiraishi Y., Sugano Y., Ichikawa S., Tanaka S., Hirai T. Photocatalytic H₂O₂ production from ethanol/O₂ system using TiO₂ loaded with Au–Ag bimetallic alloy nanoparticles //ACS Catal. 2012. V. 2. N 4. P. 599–603. https://doi.org/10.1021/cs2006873
- [20] Mi Y., Weng Y. Band alignment and controllable electron migration between rutile and anatase TiO₂ // Sci. Reports. 2015. V. 5. Article N 11482. https:// doi.org/10.1038/srep11482