

МЕЗОПОРИСТЫЕ ТИТАНАТЫ МАГНИЯ В ПРОЦЕССАХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© И. В. Мацукевич^{1,*}, Н. В. Кулинич^{2,**}, Е. Бельжин³

¹ Центр функционального и поверхностно-функционализированного стекла (FunGlass),
Студенческая 2, Тренчин, Словакия, 91150

² Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
Сурганова 9/1, г. Минск, Беларусь, 220072

³ Университет Нови Сада, Доситея Обрадовича 3, Нови-Сад, Сербия, 21102
E-mail: * iryana.matsukevich@tnuni.sk; ** kulinich.55@yandex.by

Поступила в Редакцию 19 февраля 2024
После доработки 21 марта 2024 г.
Принята к публикации 5 апреля 2024 г.

Гетероструктурные мезопористые материалы $\text{TiO}_2\text{--MgO}$ с удельной поверхностью $22.0\text{--}28.4\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ и средним диаметром пор $17\text{--}24\text{ нм}$ получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из глицин-цитрат-нитратных водных растворов, исследован их фазовый состав и микроструктура. Изучена их эффективность в процессах фотокаталитического окисления полициклических ароматических углеводородов под воздействием естественного солнечного света и установлено, что наибольшая степень фотокаталитического окисления флуорена, пирена и бензапирена (80, 68 и 53% соответственно) в присутствии нанокompозита $\text{TiO}_2|\text{MgTi}_2\text{O}_5|\text{MgTiO}_3$ под действием естественного солнечного света достигается с дозой фотокатализатора $1\text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ и при pH 7.

Ключевые слова: титанат магния; фотокатализатор; микроструктура; адсорбционные свойства; мезопористый порошок; полициклические ароматические углеводороды

DOI: 10.31857/S004446182401002X; EDN: FDJTVV

Титанаты магния используются в авиационной и космической отраслях в качестве пигментов и компонентов конденсаторных материалов ввиду своих диэлектрических свойств [1]. Метатитанаты с перовскитной структурой MTiO_3 ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mg}$ и т. д.) содержат кислородные вакансии и вакансии М-позиций из-за их собственной нестехиометрии [2], что повышает эффективность фотоиндуцированного разделения пары электрон–дырка (e^-/h^+), а также облегчает миграцию пар e^-/h^+ из объема на поверхность [3, 4]. Таким образом, MgTiO_3 относится к фотокаталитическим полупроводникам с шириной запрещенной зоны от 2.8 до 3.7 эВ [5–8].

Работы последних лет [7–9] демонстрируют высокую фотокаталитическую активность композитов на основе титанатов магния в процессах фотодегradации органических примесей под воздействием видимого света. Установлено высокое значение сорбционной

емкости наноструктурного композита на основе титаната магния с удельной поверхностью $152\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ по отношению к ионам свинца — $241\text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ [10]. Синергические эффекты, наблюдаемые в гетероструктурных фотокатализаторах $\text{TiO}_2\text{--MgTiO}_3$, приводящие к устойчивому разделению e^-/h^+ -пары за счет текстурирования поверхности порошка, являются причиной значительного повышения фотокаталитической активности по сравнению с TiO_2 со структурой анатаза [11]. Вышеперечисленные факты свидетельствуют о возможности использования мезопористых нанокompозитов на основе титаната магния в качестве катализаторов процессов фотоокисления органических примесей, например полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), которые являются одной из повсеместно распространенных групп загрязнителей окружающей среды. В основном такие соединения накапливаются в почвах и донных отло-

жениях (см., например, работу [12]). Помимо прямого фотолиза, вызванного поглощением солнечного света, фоторазложение органических загрязнителей может происходить косвенным путем посредством сенситизированного фотолиза [13, 14].

Цель работы — оценка возможности использования мезопористых нанокомпозитов на $\text{TiO}_2\text{—MgO}$ в качестве катализаторов процессов фотоокисления полициклических ароматических углеводородов под воздействием видимого света. Задачи исследования — получение мезопористых нанокомпозитов $\text{TiO}_2\text{—MgO}$ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из глицин-цитрат-нитратных водных растворов, изучение их состава, микроструктуры и морфологии, исследование эффективности фотодегradации полициклических ароматических углеводородов (флуорен, пирен, бензапирен) под воздействием естественного видимого света в присутствии фотокатализаторов на основе титаната магния.

Экспериментальная часть

Композиционные материалы в системе $\text{TiO}_2\text{—MgO}$ получали методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из глицин-цитрат-нитратных водных растворов с использованием в качестве исходных компонентов метатитановой кислоты H_2TiO_3 (ч., ЗАО «Вектон»), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., ЗАО «Вектон»), лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (х.ч., АО «База № 1 химреактивов»), глицина $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (ч.д.а., АО «База № 1 химреактивов») по методике, описанной в работе [15], в условиях самоорганизации ограничений роста частиц [16]. Финишную термообработку проводили при температуре 750°C в течение 5 ч с получением порошка белого цвета.

Характеризацию образцов (табл. 1) проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр ДРОН-3, АО «Инновационный центр «Буревестник»), CuK_α -излучение), микроструктуру порошков исследовали при помощи автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа Шотки JSM 7600F (JEOL, Ltd) с пространственным разрешением около 1 нм. Размеры кристаллитов оценивали по уширениям рентгеновских дифракционных пиков с помощью формулы Дебая–Шеррера. Насыпную плотность измеряли в соответствии с ГОСТ 19440–94.*

* ГОСТ 19440–94. Порошки металлические. Определение насыпной плотности. Часть 1. Метод с использованием воронки. Часть 2. Метод волюмометра Скотта.

Адсорбционные свойства образцов изучали на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP (Micromeritics Instrument Corporation) из изотерм низкотемпературной (-196°C) статической физической адсорбции–десорбции азота. Удельную поверхность определяли одноточечным и многоточечным методом Брунауэра–Эммета–Теллера ($A_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). Удельный объем пор ($V_{\text{сп}}$, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$), средний диаметр пор ($D_{\text{сп}}$, нм) и распределение пор по размерам в линейной форме определяли методом Барретта–Джойнера–Халенды, используя десорбционную ветвь изотермы и модель цилиндрических пор. Перед анализом образцы вакуумировали в течение 1 ч при температуре 100°C и остаточном давлении $133.3 \cdot 10^{-3}$ Па.

Исследование фотокаталитической активности проводили в процессах фотодегradации полициклических ароматических углеводородов [флуорен (ч.д.а., Sigma-Aldrich Chemie GmbH, № 128333), пирен (ч.д.а., Sigma-Aldrich Chemie GmbH, № 82648), бензапирен (ч., Sigma-Aldrich Chemie GmbH, № B1760) с исходной концентрацией $2 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$] под воздействием солнечного света. Изменение концентрации полициклических ароматических углеводородов контролировали с помощью газового хроматографа Agilent 7890 с масс-спектрометром MSD 5975C с использованием колонки HP-5MS (J&W Scientific) в соответствии с методом EPA 8270C.** Степень фотодегradации (разрушения) органических загрязнителей (ϕ , %) под действием солнечного света и в присутствии катализатора рассчитывали по формуле

$$\phi = (1 - c_n/c_0) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где c_0 — исходная концентрация раствора, c_n — концентрация полициклических ароматических углеводородов по истечении 24 ч облучения солнечным светом. Время облучения указано без учета темного времени суток.*** Важно отметить, что данный эксперимент проводили в летнее время года в хорошо освещенном помещении (без дополнительных источников света). Температуру окружающей среды и интенсивность освещения поддерживали на уровне $29.3 \pm 3.8^\circ\text{C}$ и $348 \pm 97 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$ соответственно.

Обсуждение результатов

Основными фазами композитов $\text{TiO}_2\text{—MgO}$, полученных методом самораспространяющегося вы-

** EPA 8270C. Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS).

*** Интенсивность освещения до $251 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$.

сокотемпературного синтеза из водных растворов после финишной термообработки при температуре 750°C, являются MgTiO_3 с перовскитной структурой, MgTi_2O_5 со структурой псевдобрукита, для которого характерно сильное искажение катионных центров, и Mg_2TiO_4 , который имеет структуру шпинели. Для некоторых образцов характерно присутствие примесной фазы TiO_2 со структурой рутила (рис. 1).

Титанат магния MgTiO_3 имеет ячеистую микроструктуру с развитой системой пор (рис. 2), которая сформирована в результате выделения большого объема газообразных продуктов в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Значения насыпной плотности заметно увеличиваются с увеличением содержания TiO_2 в составе гетерооксидных систем, при этом минимальное значение характерно для образца $\text{TiO}_2 \cdot 4\text{MgO}$ и составляет $0.07 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (табл. 1).

Изотермы адсорбции–десорбции азота нанокмппозитов на основе титаната магния относятся к четвертому типу изотерм по классификации IUPAC, характерному для мезопористых адсорбентов с размером пор $2 \leq D \leq 50 \text{ нм}$ (рис. 3). Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота имеют выраженные петли капиллярно-конденсационного гистерезиса, соответствующие типу H3, обусловленному нежесткими агрегатами пластинчатых частиц, и не имеющие плато при высоких значениях относительного давления P/P_0 . Форма петель капиллярно-конденсационного гистерезиса на изотермах (рис. 3, а) характерна для цилиндрических и щелеобразных мезопор.

Площадь петель гистерезиса увеличивается с ростом содержания TiO_2 , что свидетельствует об увеличении пористости в данном ряду (рис. 3). На этом основании можно предположить, что добавление TiO_2 к MgO приводит к облегчению порообразо-

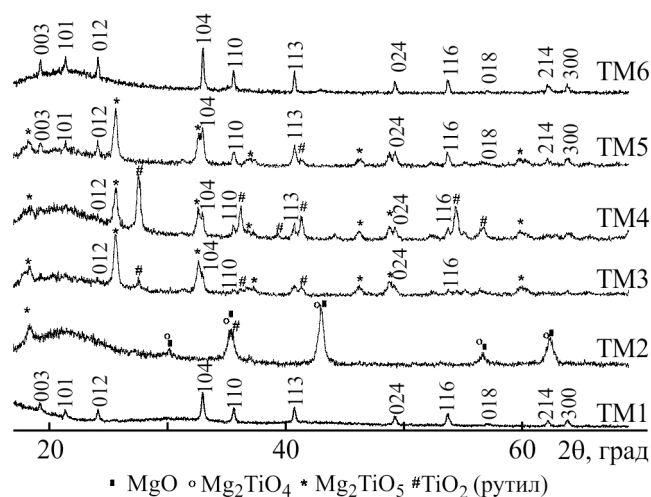


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы мезопористых композиционных материалов $\text{TiO}_2\text{--MgO}$ после финишной термообработки при 750°C.

TM1 — $\text{TiO}_2 \cdot \text{MgO}$, TM2 — $\text{TiO}_2 \cdot 4\text{MgO}$, TM3 — $2\text{TiO}_2 \cdot \text{MgO}$, TM4 — $3\text{TiO}_2 \cdot \text{MgO}$, TM5 — $3\text{TiO}_2 \cdot 2\text{MgO}$, TM6 — $3\text{TiO}_2 \cdot 4\text{MgO}$; индексы Миллера указаны для фазы MgTiO_3 .

вания в процессе синтеза. Значения удельной поверхности и среднего диаметра пор исследованных образцов зависят от состава и изменяются в диапазонах $22.0\text{--}28.4 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и $17\text{--}24 \text{ нм}$ соответственно (табл. 2).

Кривые распределения мезопор по размерам демонстрируют гомогенность мезопор исследованных образцов с преобладающими диаметрами $10\text{--}30 \text{ нм}$. Наиболее однородно мезопористым из изученных является образец TM4 состава $3\text{TiO}_2 \cdot \text{MgO}$, имеющий наибольший средний диаметр пор — 24 нм (табл. 2).

Исследование процесса фотокаталитического окисления полициклических ароматических угле-

Таблица 1
Характеристика образцов $\text{TiO}_2\text{--MgO}$

Образец	Брутто-формула (заданный состав)	Фазовый состав	Насыпная плотность, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	Размер кристаллитов, нм
TM1	$\text{TiO}_2 \cdot \text{MgO}$	MgTiO_3	0.17	43
TM2	$\text{TiO}_2 \cdot 4\text{MgO}$	MgO , Mg_2TiO_4 , TiO_2 (пр.)	0.07	—
TM3	$2\text{TiO}_2 \cdot \text{MgO}$	MgTiO_3 , MgTi_2O_5 , TiO_2	0.19	31
TM4	$3\text{TiO}_2 \cdot \text{MgO}$	MgTi_2O_5 , MgTiO_3 , TiO_2	0.57	—
TM5	$3\text{TiO}_2 \cdot 2\text{MgO}$	MgTi_2O_5 , MgTiO_3 , TiO_2	0.16	55
TM6	$3\text{TiO}_2 \cdot 4\text{MgO}$	MgTiO_3 , Mg_2TiO_4	0.13	46

Примечание. Выделенные в таблице формулы соответствуют преобладающим фазам, для которых определены размеры кристаллитов; «—» — композит $\text{TiO}_2\text{--MgO}$ содержит одну или несколько слабокристаллизованных фаз.

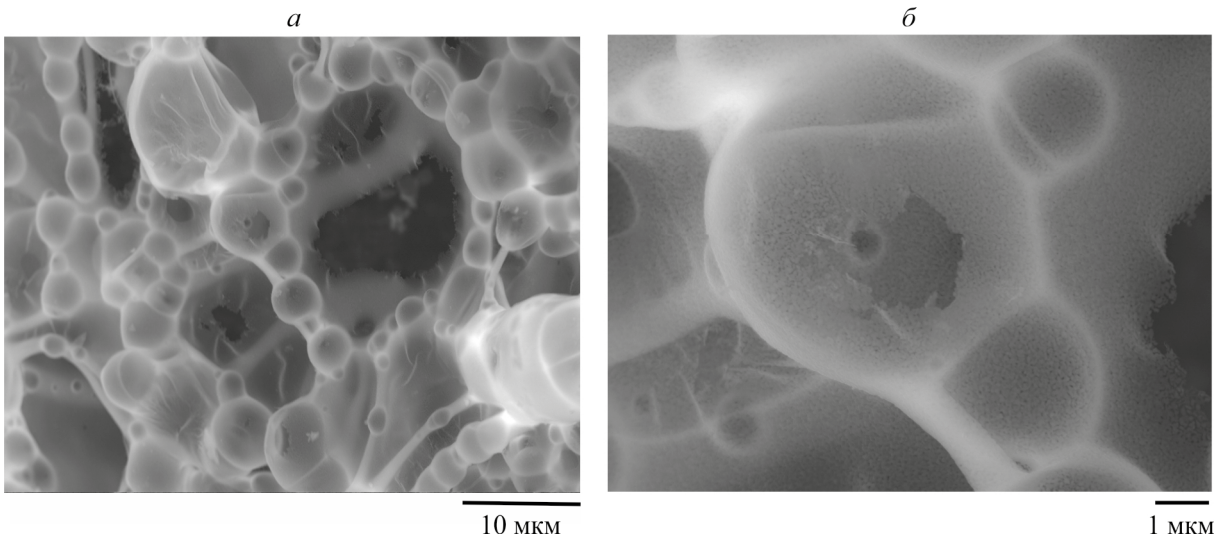


Рис. 2. Электронные микрофотографии титаната магния с заданным составом $\text{TiO}_2\cdot\text{MgO}$.

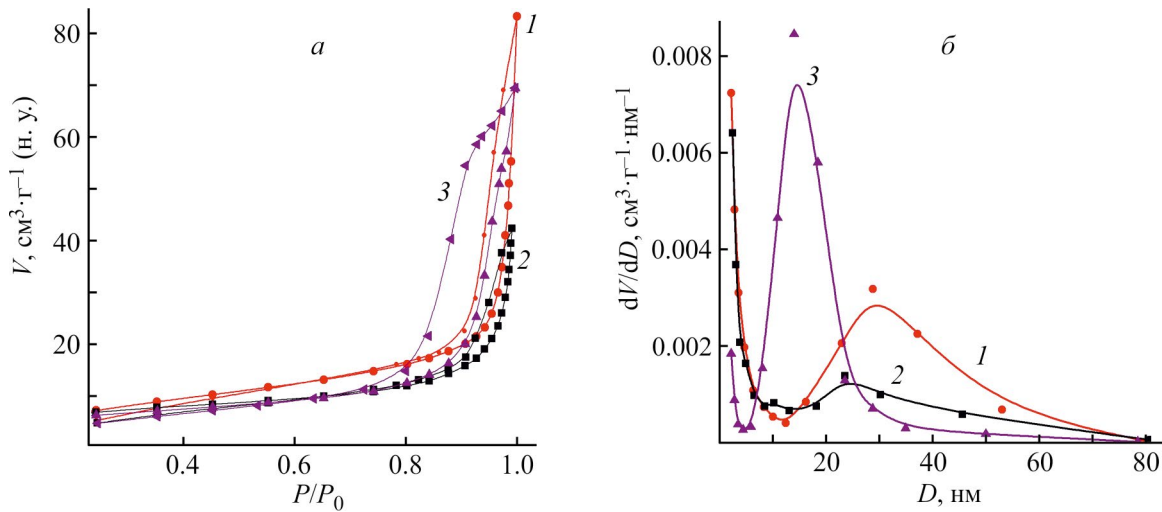


Рис. 3. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (а) и дифференциальные распределения мезопор по размерам (б) нанокompозитов $\text{TiO}_2\text{--MgO}$.
1 — $\text{TiO}_2\cdot\text{MgO}$, 2 — $\text{TiO}_2\cdot 4\text{MgO}$, 3 — $3\text{TiO}_2\cdot\text{MgO}$.

Таблица 2
Микроструктурные свойства нанокompозитов на основе титаната магния

Образец	Брутто-формула (заданный состав)	Удельная поверхность, $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$	Объем пор, $\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$	Средний диаметр пор, нм
TM1	$\text{TiO}_2\cdot\text{MgO}$	28.4	0.13	20
TM2	$\text{TiO}_2\cdot 4\text{MgO}$	24.2	0.06	17
TM4	$3\text{TiO}_2\cdot\text{MgO}$	22.0	0.11	24

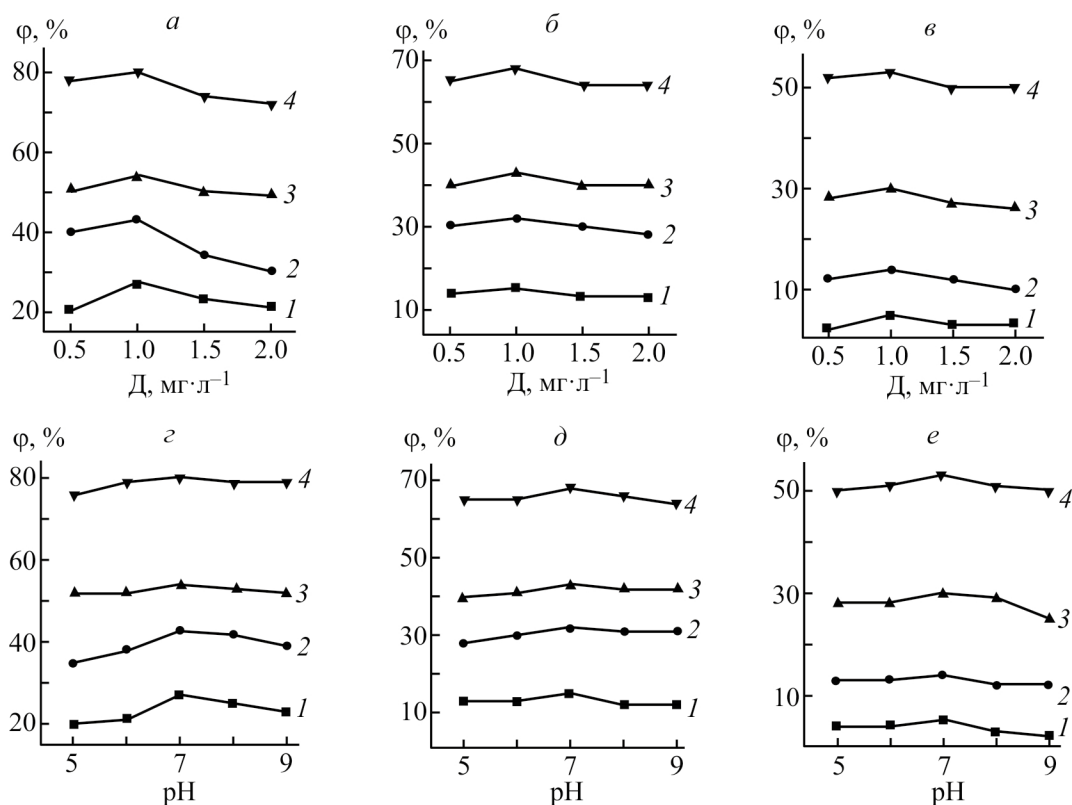


Рис. 4. Степень фотодegradации флуорена (а, г), пирена (б, д) и бензапирена (в, е) под воздействием солнечного света в зависимости от дозы фотокатализатора (а–в) и pH (г–е).

1 — без фотокатализатора, 2 — TiO₂·MgO, 3 — TiO₂·4MgO, 4 — 3TiO₂·MgO.

водородов в присутствии композитов TiO₂–MgO показало, что полученные образцы действительно обладают фотокаталитической активностью на достаточно высоком уровне (рис. 4). Установлено, что наибольшая эффективность разложения полициклических ароматических углеводородов достигается с дозой фотокатализатора 1 мг·л⁻¹ и при pH 7. По истечении 24 ч облучения солнечным светом при этих условиях степень фотодegradации в присутствии образца ТМ4, содержащего MgTiO₃, MgTi₂O₅, TiO₂, демонстрирует наибольшие значения — 80, 68 и 53% для флуорена, пирена и бензапирена соответственно. Значительное превосходство гетероструктурного образца ТМ4 можно объяснить следующим образом: за счет согласованных гетеропереходов в системе полупроводниковых оксидов TiO₂|MgTi₂O₅|MgTiO₃ [17, 18] достигается устойчивое разделение e^-/h^+ -пары, что в результате приводит к переносу к поверхности кристаллита зарядов, необходимых для образования OH[•]-радикалов. Кроме того, по сравнению с другими образцами ТМ4 содержит большое количество диоксида титана со структурой рутила, который демонстрирует высокую активность в процессах фотокаталитиче-

ского окисления органических примесей в водных растворах [19].

Выводы

В настоящей работе показана возможность использования мезопористых нанокомпозитов TiO₂–MgO в качестве катализаторов процессов фотоокисления полициклических ароматических углеводородов. Наибольшая степень фотокаталитического окисления полициклических ароматических углеводородов в присутствии нанокомпозитов TiO₂–MgO под воздействием естественного солнечного освещения достигается с дозой фотокатализатора 1 мг·л⁻¹ и при pH 7. Гетероструктурная система оксидных полупроводников TiO₂|MgTi₂O₅|MgTiO₃ показала высокую степень разложения флуорена, пирена и бензапирена — 80, 68 и 53%. Высокая эффективность образца, содержащего фазы MgTiO₃, MgTi₂O₅, TiO₂, в процессах фотодegradации ПАУ объясняется высоким содержанием диоксида титана со структурой рутила и разделением электронно-дырочных пар за счет согласованных гетеропереходов в системе оксидных полупроводников.

Благодарности

Авторы выражают благодарность к.х.н. доценту Т. Ф. Кузнецовой (ИОНХ НАН Беларуси) за анализ изотерм адсорбции–десорбции азота и Л. В. Кульбицкой (ИОНХ НАН Беларуси) за рентгенофазовый анализ образцов. Также коллектив авторов благодарит научного редактора журнала к.х.н. М. Л. Хрущеву за проделанную работу, которая помогла улучшить качество статьи.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках международного белорусско-сербского научно-технического проекта «Разработка и применение для защиты окружающей среды наноструктурных материалов на основе титанатов магния» (2022–2024 гг., договор с БРФФИ № X22СРГ-010). И. В. Мацукевич благодарит за финансовую поддержку Восьмую рамочную программу Европейского Союза по развитию научных исследований и технологий «Горизонт 2020» (грантовое соглашение № 739566).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Мацукевич Ирина Васильевна, к.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6686-4213>

Кулинич Наталья Владимировна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2242-3437>

Бельжин Елена, к.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9269-4377>

Список литературы

- [1] Li D., Wang L., Xue D. Stearic acid gel derived MgTiO₃ nanoparticles: A low temperature intermediate phase of Mg₂TiO₄ // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 492. P. 564–569. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.11.181>
- [2] Wang L., Yang G., Peng S., Wang J., Ji D., Yan W., Ramakrishna S. Fabrication of MgTiO₃ nanofibers by electrospinning and their photocatalytic water splitting activity // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. V. 42. P. 25882–25890. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.19>
- [3] Li H., Yu J., Gong Y., Lin N., Yang Q., Zhang X., Wang Y. Perovskite catalysts with different dimensionalities for environmental and energy applications: A review // *Sep. Purif. Technol.* 2023. V. 307. ID 122716. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122716>
- [4] Yang J., Yang H., Dong Y., Cui H., Sun H., Yin Sh. Fabrication of Cu₂O/MTiO₃ (M = Ca, Sr and Ba) p-n heterojunction for highly enhanced photocatalytic hydrogen generation // *J. Alloys Compd.* 2023. V. 930. ID 167333. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167333>
- [5] Pradhan G., Maurya S., Pradhan S., Sharma Y. Ch. An accelerated route for synthesis of Glycerol carbonate using MgTiO₃ perovskite as greener and cheaper catalyst // *J. Mol. Catal.* 2023. V. 545. ID 113162. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.113162>
- [6] De Haart L. G. J., de Vries A. J., Blasse G. Photoelectrochemical properties of MgTiO₃ and other titanates with the ilmenite structure // *Mater. Res. Bull.* 1984. V. 19. N 7. P. 817–824. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(84\)90042-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(84)90042-4)
- [7] Bhagwat U. O., Wu J. J., Asiri A. M., Anandan S. Synthesis of MgTiO₃ nanoparticles for photocatalytic applications // *ChemistrySelect.* 2019. V. 4. P. 788–796. <https://doi.org/10.1002/slct.201803583>
- [8] Kiani A., Nabyouni Gh., Masoumi Sh., Ghanbari D. A novel magnetic MgFe₂O₄–MgTiO₃ perovskite nanocomposite: Rapid photo-degradation of toxic dyes under visible irradiation // *Compos. B. Eng.* 2019. V. 175. ID 107080. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107080>
- [9] Selvamani T., Anandan S., Asiri A. M., Maruthamuthu P., Ashokkumar M. Preparation of MgTi₂O₅ nanoparticles for sonophotocatalytic degradation of triphenylmethane dyes // *Ultrason. Sonochem.* 2021. V. 75. ID 105585. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105585>
- [10] Wang X., Cai J., Zhang Y., Li L., Jiang L., Wang Ch. Heavy metal sorption properties of magnesium titanate mesoporous nanorods // *J. Mater. Chem.* 2015. V. 3. P. 11796–11800. <https://doi.org/10.1039/C5TA02034D>
- [11] Liu Z., Xu P., Song H., Xu J., Fu J., Gao B., Chu P. K. In situ formation of porous TiO₂ nanotube array with MgTiO₃ nanoparticles for enhanced photocatalytic activity // *Surf. Coat. Technol.* 2018. V. 365. P. 222–226. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.07.06>
- [12] Rotondo L. N., Mora V. C., Temporetti P. F., Beamud S. G., Pedrozo F. L. The use of an algal bioindicator in the assessment of different chemical remediation strategies for PAH-contaminated soils and sediments // *J. Environ. Chem. Eng.* 2023. V. 11. N 3. ID 110098. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110098>
- [13] Tu Z., Qi Y., Qu R., Tang X., Wang Z., Huo Z. Photochemical transformation of hexachlorobenzene (HCB) in solid-water system: Kinetics, mechanism

- and toxicity evaluation // *Chemosphere*. 2022. V. 295. ID 133907.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133907>
- [14] Kulak A., Kokorin A. Enhanced titania photocatalyst on magnesium oxide support doped with molybdenum // *Catalysts*. 2023. V.13, N 3. ID 454.
<https://doi.org/10.3390/catal13030454>
- [15] Matsukevich I., Kulak A., Palkhouskaya V., Romanovski V., Jo J. H., Aniskevich Y., Mohamed S. G. Comparison of different methods for $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$ (M – Co, Cu, Zn) synthesis // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2022. V. 97. N 4. P. 1021–1026.
<https://doi.org/10.1002/jctb.6992>
- [16] Almjasheva O. V., Popkov V. I., Proskurina O. V., Gusarov V. V. Phase formation under conditions of self-organization of particle growth restrictions in the reaction system // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2022. V. 13 (2). P. 165–181. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2022-13-2-165-181>
- [17] Wang W., Zhang H., Wu L., Li J., Qian Y., Li Y. Enhanced performance of dye-sensitized solar cells based on $\text{TiO}_2/\text{MnTiO}_3/\text{MgTiO}_3$ composite photoanode // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 657. P. 53–58. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.246>
- [18] Yang G., Wang L., Zhao Y., Peng S., Wang J., Ji D., Ramakrishna S. One-dimensional $\text{Mg}_x\text{Ti}_y\text{O}_{x+2y}$ nanostructures: General synthesis and enhanced photocatalytic performance // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2018. V. 225. P. 332–339.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.062>
- [19] Gupta S. M., Tripathi M. A review of TiO_2 nanoparticles // *Chin. Sci. Bull.* 2011. V. 56. P. 1639–1657. <https://doi.org/10.1007/s11434-011-4476-1>
-