

І.С. Петрик¹, Н.П. Смірнова¹, А.М. Єременко¹, О.К. Фролова², О.І. Оранська¹

Синтез мезопористих нанорозмірних плівок $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ та їх фотокаталітична активність в реакції відновлення іонів Cr(VI)

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03164, Україна

²Інститут фізики НАН України, пр. Науки 46, Київ, 680028, Україна

Темплатним золь-гель методом синтезовано нанорозмірні мезопористі плівки TiO_2 , модифікованого йонами міді. Плівки охарактеризовано методами рентгенівського фазового аналізу (РФА), скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) та оптичної спектроскопії. Одержані покриття є прозорими, міцними, мають структуру анатазу з розміром кристалітів 8 нм (для плівок, що не містять іонів міді) і 15 нм (з вмістом Cu^{2+}). Введення іонів Cu^{2+} до прекурсору прискорює кристалізацію діоксиду титану і призводить до збільшення розміру кристалітів анатазу та підвищення фотокаталітичної активності плівок $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ з молярною концентрацією міді до 7% в реакції фотовідновлення іонів Cr(VI) до Cr(III) . Подальше збільшення концентрації допанту знижує каталітичну активність плівок.

Стаття постуила до редакції 20.05.2011; прийнята до друку 15.03.2012.

Вступ

В останні роки велику увагу привертають до себе матеріали на основі TiO_2 . Діоксид титану має широке коло застосування: сонячні та паливні елементи для виробництва електроенергії, захисні, оптичні покриття, газові сенсори, електрохромні пристрої, варистори, поверхні, що самоочищуються, фотокаталізатори для деструкції токсичних органічних сполук тощо. Зусилля дослідників спрямовані на підвищення фотокаталітичної активності TiO_2 - розширення спектрального діапазону поглинання та збільшення часу життя фотогенерованих в напівпровіднику носіїв заряду шляхом використання нанорозмірних частинок TiO_2 [1], модифікування йонами або наночастинками металів [2, 3, 4], домішками азоту, сірки, вуглецю [5, 6, 7], сенсбілізацією адсорбованими барвниками [8, 9]. У практичному використанні плівки діоксиду титану мають більшу привабливість в порівнянні з порошками через просту процедуру видалення фотокаталізатора з відпрацьованого середовища (рідини, газу) [9], висока оптична якість та хімічна і механічна стійкість дозволяють використовувати їх як функціональні покриття на поверхнях скла, кераміки, мембран.

Фотокаталізатори на основі дисперсного діоксиду титану, що виготовляється в промислових масштабах - P25 (Degussa), мають невелику питому площу поверхні (близько $50 \text{ м}^2/\text{г}$) з середнім розміром кристалів 25-40 нм [1], а плівки на його основі мають високе розсіяння, що призводить до погіршення оптичних властивостей таких покриттів та втрат енергії при їх використанні в пристроях перетворення сонячної енергії та фотокаталізаторах. Темплатний золь-гель синтез дозволяє одержати

наноматеріали з мезопористою структурою та високими значеннями питомої поверхні [1]. Модифікування d-металами з неспареними електронами дає можливість підвищити фотоактивність одержаних зразків в певному діапазоні концентрацій допанту. [2, 3]. Йони міді підвищують фотокаталітичну активність діоксиду титану при УФ-опромінуванні в реакції осадження металічної міді, реакції розкладу мурашиної кислоти, ціанідів та ціанатів [11, 12], завдяки можливості ефективно захоплювати електрони зони провідності TiO_2 (потенціали $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ та $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ лежать нижче зони провідності TiO_2 на 0,34 та 0,17 V). Додаткове зростання каталітичної активності в реакціях фотоокиснення може відбуватися в присутності іонів Cu^{2+} завдяки більш ефективному утворенню H_2O_2 та активних ОН радикалів [13]. Реакційна здатність допованого TiO_2 є комплексною функцією концентрації допанту, конфігурації його d-електронних оболонок, положення його енергетичних рівнів в забороненій зоні, розподілу допанту на поверхні або в об'ємі зразку.

Через можливість одночасної реалізації як процесів відновлення, так і окиснення під дією УФ- опромінення [14, 15, 16] фотокаталізатори на основі діоксиду титану є перспективними для очистки від токсичних іонів Cr(VI) промислових відходів, де він найчастіше присутній разом з органічними забрудниками [17, 18]. Реакція фотовідновлення іонів Cr(VI) до Cr(III) в присутності ЕДТА була обрана в даній роботі для оцінки впливу концентрації іонів міді на фотокаталітичну активність синтезованих темплатним золь-гель методом мідь-вмісних мезопористих нанорозмірних плівок діоксиду титану, нанесених на скляні підкладки.

I. Методика експерименту

Мезопористі нанорозмірні плівки TiO_2 та $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ були синтезовані золь-гель методом згідно з [2] з використанням $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O та HCl . Неіонний амфифільний триблок сополімер сурфактант

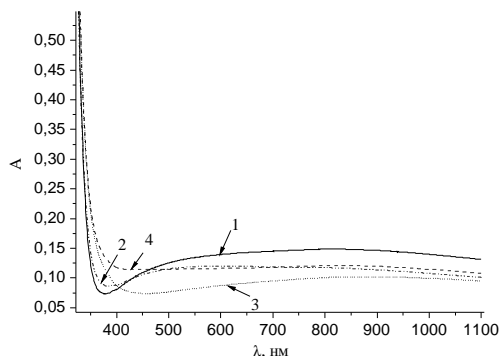
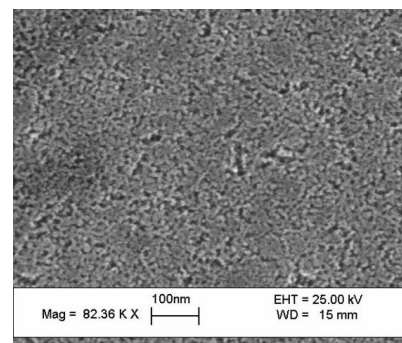


Рис. 1. Спектри поглинання плівок TiO_2 (1), $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ (0,025 % Cu) (2), $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ (0,25 % Cu) (3), $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ (5,5 % Cu) (4) на скляних підкладках.

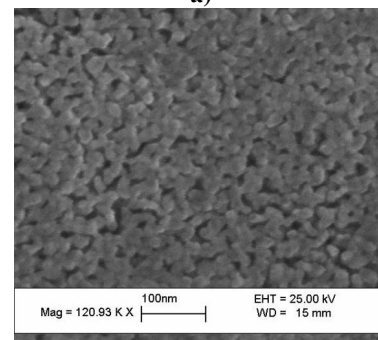
Pluronic (P123) було застосовано як темплатний, а ацетилацетон - як комплексоутворюючий агент. Витягували плівки на скляні підкладки зі швидкістю 8 см/хв. Одразу після нанесення плівки надавали термообробці: при 130 °C, 300 °C, 400 °C протягом 16 годин. Спектри поглинання плівок і розчинів до і після опромінення реєстрували за допомогою спектрофотометра Lambda 35 UV-Vis (Perkin Elmer). Товщина та показник заломлення плівок вимірювались за допомогою багатокутного еліпсометра ЛЕФ-3М ($\lambda = 632,8$ нм). Рентгенофазовий аналіз 5- шарових плівок на кремнієвому субстраті проводився за допомогою рентгенівського дифрактометру ДРОН-4-07 ($\text{CuK}\alpha$). Визначення фотокаталітичної активності плівок $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ проводилося в реакції фотовідновлення йонів $\text{Cr}(\text{VI})$ до $\text{Cr}(\text{III})$ під впливом УФ-опромінення. Як джерело опромінювання використано ртутну лампу високого тиску ПРК-1000 (відстань розчин - лампа складала 90 см). Концентрація $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ і донора електронів ЕДТА у досліджуваному водному розчині становила $2 \cdot 10^{-4}$ та $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л відповідно. До розчину додавали HClO_4 до $\text{pH} = 2$. Опромінювання проводили в кварцевому реакторі з водним контуром та термостатом при сталій температурі 20 °C. Під час опромінювання розчин інтенсивно перемішувався для збагачення киснем повітря. Ефективність реакції оцінювали за падінням інтенсивності характерної для йонів $\text{Cr}(\text{VI})$ смуги поглинання при $\lambda = 350$ нм (спектри реєстрували кожні 20 хв., та розраховували константу швидкості реакції псевдо-першого порядку).

II. Результати експерименту та їх обговорення

Оптичні властивості плівок TiO_2 та $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$. Одержані плівки - прозорі, міцні, однорідні. Положення краю поглинання плівок TiO_2 (рис. 1) не залежить від процентного вмісту домішки міді, що співпадає з даними інших авторів [2]. Ширина забороненої зони розрахована для Cu -вмісних TiO_2 плівок за формулою



a)



b)

Рис. 2. СЕМ знімок мезопористих плівок TiO_2 (а) і $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ (10 % Cu) (б).

$$a(h\nu) = (h\nu - E_g)^{1/2} \text{ як для непрямих переходів.}$$

Входження йонів міді у міжвузля кристалічної ґратки анатазу при малих концентраціях міді спричиняє незначне зменшення $E_{g\text{indir}}$ і становить від 3,31 еВ до 3,27 еВ, для концентрацій міді, менших за 2,5%, після чого спостерігається зростання $E_{g\text{indir}}$ до 3,52 еВ. Відомо [2, 3], що зі зменшенням розміру частинок TiO_2 більш вірогідними стають прямі електронні переходи.

$$\text{Розраховане за формулою } a(h\nu) = (h\nu - E_g)^2$$

положення краю смуги поглинання для прямих електронних переходів склало 3,57 еВ для TiO_2 та 3,6 для Cu/TiO_2 плівок, що близько до значень 3,59 - 3,6 для прямих переходів в об'ємному анатазі та наночастинках анатазу розміром від 1,5 до 2 нм) [4].

Імовірно, при збільшенні концентрації йонів міді, на поверхні відбувається утворення кластерів оксидів Cu^{2+} або Cu^{1+} . Відновні потенціали $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ та $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ більш позитивні, ніж положення зони провідності TiO_2 , тому фотовідновлення йонів міді при опроміненні Cu/TiO_2 плівок світлом з довжиною хвилі, що відповідає енергії забороненої зони TiO_2 , є термодинамічно дозволеним. В спектрах плівок важко виділити відповідні смуги поглинання в довгохвильовій області - вони маскуються інтерференцією. В спектрах дифузного відбиття порошоків, отриманих желюванням прекурсорів, після термообробки при 500 °C спостерігалось підвищення інтенсивності широкої безструктурної смуги від 600 нм (з максимумом 850 нм), що зазвичай [4] відносять до оксидів міді.

Методом еліпсометрії виміряні показник заломлення і товщина плівок. Плівка TiO_2 має показник заломлення 1,87 і товщину 64 нм. У випадку об'ємного матеріалу показник заломлення має більше значення - 2,55. Проте менше значення показника заломлення одержаних плівок зумовлене внеском повітря ($n = 1$) у розвиненій

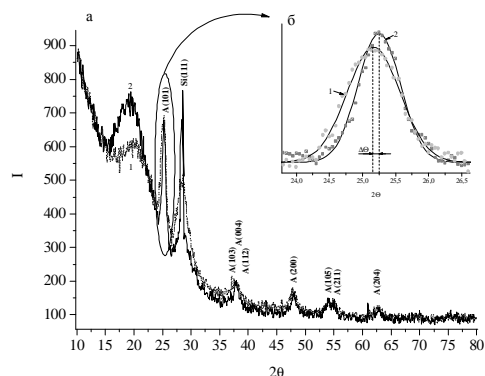


Рис. 3. а) Рентгенограми багат шарових плівок TiO_2 (1), і $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ (5,5 % Cu) (2) на кремнієвих підкладках 400°C , позначені піки анатазу (А) з індексами граней кристалів, що їм відповідають.

б) Гаусів розклад піку (101) в рентгенограмах багат шарових плівок TiO_2 (1), і $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ (5,5 % Cu) (2) на кремнієвих підкладках 400°C .

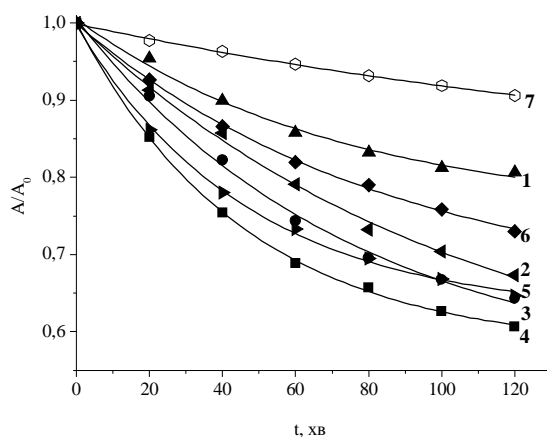
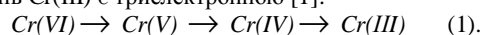
структурі пор в ефективний показник заломлення системи TiO_2 -повітря [4]. Показник заломлення плівок з вмістом Cu^{2+} 5 % і 20 % становить 1,94 і 1,66, а товщина 60 і 50 nm відповідно. Зменшення товщини плівок може бути зумовлене незначною зміною в'язкості розчину при додаванні водного розчину CuSO_4 .

Морфологія поверхні синтезованих плівок. СЕМ-знімки плівок TiO_2 та $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ (10 % Cu) наведено на рисунку 2. Плівки мають мезопористу структуру і складаються з полікристалітів розміром близько 10-15 nm для плівки TiO_2 без допantu і 15-23 nm для плівки $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ (10 % Cu), а середній розмір пор 8 - 12 nm і 15 - 25 nm відповідно. Згідно з нашими попередніми дослідженнями [12], такі плівки мають розвинену поверхню ($S_{\text{ВЕТ}} \sim 600 \text{ м}^2/\text{г}$) з широким розподілом пор за розмірами ($r_{\text{еф}} = 4, 6, 14 \text{ nm}$), що імовірно, є наслідком тенденції до розупорядкування пористої структури плівок при термообробці.

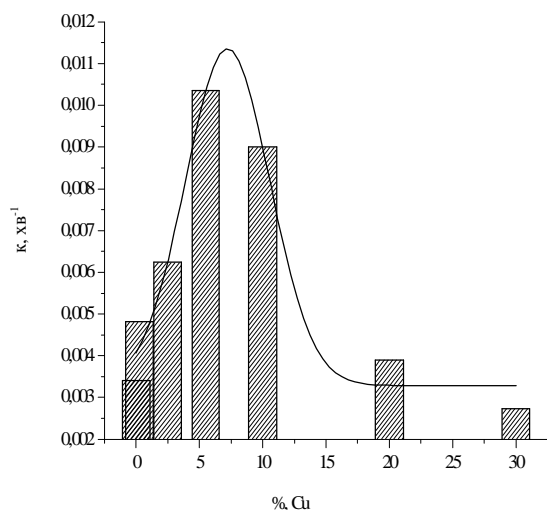
Структура плівок TiO_2 та $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$. Рентгенограми плівок було одержано з багат шарових плівок, нанесених на кремнієві субстрати. На рентгенограмах, приведених на рисунку 3, присутні тільки піки анатазу. Відсутні і лінії, які могли б належати оксидам Cu^{1+} і Cu^{2+} . Пік $2\theta = 28,42$ належить субстрату (монокристалічного кремнію), а гало в області $2\theta < 25$ зумовлене тонким шаром оксиду кремнію на межі розподілу субстрат-плівка, або аморфною фазою анатазу. За шириною піку 101 з використанням формули Шерера обраховано середній розмір частинок анатазу [4]. Для плівки TiO_2 він становить 8 nm, а для $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ (5,5 % Cu) – 15 nm. Таким чином додавання йонів міді в прекурсорі плівок TiO_2 пришвидшує їх кристалізацію, сприяє росту кристалів, аналогічно результатам [23]. Слід зазначити, що питома вага TiO_2 всіх одержаних плівок становить близько $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ г}/\text{см}^2$ і для концентрацій міді менших за 30 % не залежить від кількості домішки. Особливої кристалічної фази оксидів міді на дифрактограмах не спостерігається. Вони можуть знаходитись в аморфному стані, але можливе і входження йонів міді у міжвузля кристалічної ґратки анатазу. Близькі значення йонних радіусів (0,72 Å для Cu та 0,68 Å для Ti) дозволяють впровадження міді в міжвузля ґратки TiO_2 , що призводить до зміщення піку 101 в дифрактограмі (рис. 3,б). При

збільшенні температури прожарювання до 650°C при концентраціях менше 5 % Cu не спостерігається окремих кристалічних мідь-вмісних сполук, а при концентраціях 15 % і більше було зареєстровано фази CuO , Cu_2TiO_3 та Cu_3TiO_4 .

Фотокаталітична активність плівок. В присутності $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ плівок опромінювання розчину дихромату калію (з додаванням ЕДТА ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), як донора електронів) повним світлом ртутної лампи призводить до зменшення смуги поглинання 350 nm в оптичному спектрі розчину, яка відповідає йонам Cr(VI), і зростання поглинання в області 550 nm, яка відповідає йонам Cr(III). В темнових умовах даний процес не відбувається, а за відсутності плівки фотокаталізатора перебігає зі швидкістю, втричі меншою. Реакція фотовідновлення йонів Cr(VI) до йонів Cr(III) є триелектронною [1]:



а)



б)

Рис. 4. а) Фотовідновлення йонів Cr(VI) до Cr(III) в присутності плівок: TiO_2 (1), $\text{TiO}_2 + 0,25\% \text{ Cu}^{2+}$ (2), $\text{TiO}_2 + 2,5\% \text{ Cu}^{2+}$ (3), $\text{TiO}_2 + 5,5\% \text{ Cu}^{2+}$ (4), $\text{TiO}_2 + 10\% \text{ Cu}^{2+}$ (5), $\text{TiO}_2 + 30\% \text{ Cu}^{2+}$ (6) та без фотокаталізатора (7). **б)** Залежність константи швидкості реакції фотовідновлення йонів Cr(VI) до Cr(III) в присутності плівок: TiO_2 від концентрації йонів Cu^{2+} .

Продукти проміжних стадій реакції (1), а саме йони Cr(V) та Cr(IV) є короткоживучими. Час їх життя лежить у фемтосекундному діапазоні, тому вони не реєструється у

оптичному спектрі розчину. Як відомо, при опромінуванні діоксиду титану УФ випромінюванням, електрон з валентної зони переходить в зону провідності, утворюючи пару електрон-дірка. ЕДТА відіграє роль електрон-донора, що віддає електрон в валентну зону діоксиду титану, збільшуючи при цьому час рекомбінації електрона, який відновлює Cr. ЕДТА може інjektувати електрон не лише TiO_2 , а й OH^\cdot -радикалу, що призводить до утворення карбоксильного радикалу як первинного продукту окиснення). Йони міді, захоплюючи електрон валентної зони діоксиду титану, збільшують час його рекомбінації, а в присутності ЕДТА, що віддає електрон дірці в валентній зоні, електрон, захоплений Cu^0 , ефективно відновлює йони хрому.



Серед ЕДТА комплексів металів – Cu(II), Pb(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) та Cr(III) – останній відрізняється найменшою здатністю до фотосорбції на поверхні TiO_2 [3]. Адсорбція йонів Cr(VI) на поверхні одержаних плівок, як свідчать спектральні дані, не відбувається. Йони Cr(VI) осаджуються на поверхні діоксиду титану в інтервалі pH від 8 до 4,8 [3], при подальшому зниженні pH адсорбція помітно зменшується. Тому реакцію фотовідновлення проводили при pH = 2.

У спектрі поглинання розчину спостерігалася падіння інтенсивності смуги поглинання 350 нм, що належить йонам Cr(VI) та зростання інтенсивності смуги поглинання 555 нм, характерної для йонів Cr(III). Кінетичні криві реакції наведено на рис. 4,а, де суцільні лінії – усереднені експоненціальні криві першого порядку (коефіцієнт кореляції становить від 0,99712 до 0,9962), точки – експериментальні дані. Залежність константи швидкості реакції, обрхованої як для реакції першого порядку [3], від концентрації йонів міді в плівках TiO_2 наведена на рис. 4,б. Максимум усередненої кривої знаходиться близько концентрації міді 7%. При концентраціях, менших ніж 7%, швидкість реакції нелінійно зростає, в той час як при більших за 7% спадає і при концентраціях, більших за 20%, активність плівок менша, ніж у TiO_2 без домішки.

Можливим поясненням підвищення фотоактивності нанорозмірних частинок TiO_2 йонами міді може бути наступне: йони Cu(II), як відомо, є ефективними акцепторами електрону, в той час як відновлені форми міді можуть діяти як донори електрону, активно взаємодіючи з фотогенерованими дірками h^+ , при невисоких поверхневих

концентраціях. Утворюючи додаткові енергетичні рівні в забороненій зоні напівпровідника, йони міді збільшують час рекомбінації електрону з зони провідності у валентну зону TiO_2 і підвищують ефективність розділення зарядів. Відновлений стан Cu^0 нестійкий і може віддавати електрон йонам хрому, або знову окислюватись. Під час фотовідновлення за відсутності донору електронів спостерігалось тимчасове почервоніння мідь-вмісних порошків, що може свідчити про утворення фази Cu^0 . Присутність Cu^0 та Cu^1 станів зафіксована методом РФЕС в нанорозмірних Cu- TiO_2 золь-гель каталізаторах в роботі [26]. Позитивний ефект має і підвищення ступеню кристалічності анатазу в присутності йонів міді. При збільшенні концентрації міді (> 5-7%) поруч із існуванням різних валентних станів міді (Cu^{2+} , Cu^+) [15] починають утворюватись кластери аморфних сполук: CuO, Cu_2TiO_3 та Cu_3TiO_4 внаслідок чого фотокаталітична активність одержаних зразків погіршується.

Висновки

Золь-гель методом синтезовані нанорозмірні мезопористі плівки TiO_2 , модифікованого йонами міді, нанесені на скляні підкладки. Одержані покриття прозорі у видимому діапазоні випромінювання та мають структуру анатазу. Введення йонів Cu^{2+} до прекурсору плівок прискорює кристалізацію діоксиду титану і призводить до збільшення розміру кристалів анатазу без утворення окремої фази оксидів міді. Завдяки утворенню центрів захоплення електронів, при впровадженні міді в ґратку TiO_2 підвищується фотокаталітична активність плівок $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ в реакції фотовідновлення йонів Cr(VI) до Cr(III) при концентраціях міді, менших за 7%. При подальшому підвищенні концентрації йонів міді починають утворюватись кластери мідь-вмісних сполук, які блокують поверхню і знижують фотокаталітичну активність.

Петрик І.С. - к.ф.-м.н., молодший науковий співробітник;

Смірнова Н.П. - к.х.н., завідувач відділом;

Єременко А.М. - д.х.н., професор, провідний науковий співробітник;

Фролова О.К. - к.ф.-м.н., старший науковий співробітник;

Оранська О.І. - к.х.н., старший науковий співробітник.

I.S. Petryk¹, N.P. Smirnova¹, A.M. Yeremenko¹, O.K. Frolova², O.I. Oranska¹

Synthesis of Nanoscale Mesoporous Films $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ and Their Photocatalytic Activity in the Reaction of Ions Cr (VI)

¹*Institute of Surface Chemistry. O.O. Chuiko NAS of Ukraine, Str. General Naumov, 17, Kyiv, 03164, Ukraine*

²*Institute of Physics NAS Ukraine, Prospect Nauki, 46, Kyiv, 680028, Ukraine*

TiO_2 - based functional coatings doped with Cu nanoparticles were prepared via template assisted sol-gel method. The films were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and UV-Vis spectroscopy. Prepared coatings with anatase structure (sizes of crystallites 8-15 nm depending on Cu concentration) have a high optical quality and mechanical stability. Cu^{2+} ions introduction into titania precursor sol accelerate TiO_2 crystallisation and improved photocatalytic activity of Cu/ TiO_2 films in the process of Cr(VI) to Cr(III) photoreduction up to 7% Cu content. Further increase of Cu content leads to decrease of photocatalytic activity.

[1] ⁱ J. Zhu, M. Zäch Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production // *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **14** (2009) 260–269

[2] ⁱⁱ V.W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO_2 : correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics // *J. Phys. Chem.* **98**, pp. 13669-13679 (1994).

- [3] ⁱⁱⁱ M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis // *Chem. Rev.* **9**, pp. 5 69–96 (1995).
- [4] ^{iv} N. Serpone, D. Lawless, J. Disdier, J.-M. Herrmann, Spectroscopic, photoconductivity, and photocatalytic studies of TiO₂ colloids: naked and with the lattice doped with Cr, Fe, and V cations // *Langmuir*, **10**, pp. 643–652 (1994).
- [5] ^v N. Serpone, Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts // *J. Phys. Chem. B* **110**, pp. 24287–24293 (2006);
- [6] ^{vi} D. Mitoraj, H. Kisch Analysis of Electronic and Photocatalytic Properties of Semiconductor Powders through Wavelength-Dependent Quasi-Fermi Level and Reactivity Measurements // *J. Phys. Chem. C*, **113** (49), pp 20890–20895 (2009).
- [7] ^{vii} M. Ksibi, S. Rossignol, J.-M. Tatibouët, C. Trapalis Synthesis and solid characterization of nitrogen and sulfur-doped TiO₂ photocatalysts active under near visible light // *Materials Letters*, **62**, pp. 4204–4206 (2008).
- [8] ^{viii} F. Chen, W. Zou, W. Qu, J. Zhang Photocatalytic performance of a visible light TiO₂ photocatalyst prepared by a surface chemical modification process // *Catalysis Communications* **10** pp. 1510–1513 (2009).
- [9] ^{ix} V.I. Yatskiv, I.S. Petrik, N.P. Smirnova, V.M. Granchak, A.M. Eremenko. Surface properties and photocatalytic activity of nanostructural films // *Functional materials*, **11**(4), pp. 776-782 (2004).
- [10] ^x K. Chiang, R. Amal, T. Tran Photocatalytic degradation of cyanide using titanium dioxide modified with copper oxide. // *Advances in Environmental Research*, **6**, pp. 471-485 (2002).
- [11] ^{xi} N. Smirnova, A. Eremenko, V. Gayvoronskij, I. Petric, Yu. Gnatyuk, G. Krylova, A. Korchev, A. Chuiko Sol-Gel Processed Functional Nanosized TiO₂ and SiO₂-Based Films for Photocatalysts and Other Applications // *J. Sol-Gel Sci. & Technol.* **32**, pp. 357-362 (2004).
- [12] ^{xii} D.W. Bahnemann, S.N. Koluisckaya, R. Dillert, A.I. Kulak, A.I. Kokorin. Photodestruction of dichloroacetic acid catalyzed by nano-sized TiO₂ particles // *Applied Catalysis B: Environmental*, **36**, pp. P.161-169 (2002)
- [13] ^{xiii} И.М. Кобаса, Я.С. Мазуркевич, Н.И. Зозуля Влияние фотохимической и восстановительной активации диоксида титана на его каталитические свойства в процессе осаждения металлической меди // *Теоретическая и экспериментальная химия.*, **40**(2) с.110-115 (2004).
- [14] ^{xiv} R. Cai, Y. Kubota, A. Fujishima Effect of copper ions on the formation of hydrogen peroxide from photocatalytic titanium dioxide particles // *Journal of Catalysis* **219** pp. 214-218 (2003).
- [15] ^{xv} A Fujishima., T.N. Rao, D.A Tryk. Titanium dioxide photocatalysis. // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews.*, **1**, pp. 1-21 (2000).
- [16] ^{xvi} A.L. Linsebigler, G.Q. Lu, J.T. Yates Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanism and selected results. // *Chem. Rev.*, **95**, pp. 735–758 (1995).
- [17] ^{xvii} J. Peral, X. Domenech, D.F. Ollis Heterogeneous photocatalysis for purification, decontamination and deodorization of air. // *J. Chem. Tech. Biotech.*, **97**, pp. 117–140 (1997).
- [18] ^{xviii} G. Colon, V.C. Hidalgo and J.A. Navio Influence of Carboxylic Acid on the Photocatalytic Reduction of Cr(VI) Using Commercial TiO₂. // *Langmuir*, **17** pp. 7174-7177 (2001).
- [19] ^{xix} S.G. Schrank, H.J. José, R.F.P.M. Moreira Simultaneous photocatalytic Cr(VI) reduction and dye oxidation in a TiO₂ slurry reactor. // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **147** pp. 71–76 (2002).