

ПОЛУЧЕНИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДОПИРОВАННОГО РУТЕНИЕМ ДИОКСИДА ТИТАНА

©2025 г. А. А. Садовников^{1, 2, *}, Е. Р. Наранов¹, В. В. Судын³, А. Н. Тарасенков⁴,
А. М. Музафаров^{4, 5}, А. Л. Максимов¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva РАН, Москва, 119991 Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, 119991 Россия

³Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, 119334 Россия

⁴Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, 117393 Россия

⁵Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова РАН, Москва, 119334 Россия

*E-mail: sadovnikov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 7 декабря 2024 г.

После доработки 7 марта 2025 г.

Принята к публикации 30 марта 2025 г.

Разработана методика получения фотокатализаторов на основе допированного рутением диоксида титана при использовании рутенийсилоксанового олигомера и нанокристаллического диоксида титана. Исследовано влияние допирования рутением (0,1–1,0 мас.%) на фотокатализическую активность диоксида титана в УФ- и видимом свете. Деградация красителя кристаллического фиолетового составляет 92% при УФ-воздействии в течение 2 ч для образца 0,5% Ru/TiO₂, массовое содержание рутения в котором составило 0,47%.

Ключевые слова: анатаз, фотокатализ, диоксид титана, рутений, металлоксилоксан

DOI: 10.31857/S0028242125010041, **EDN:** LKWPTO

Диоксид титана — материал, обладающий рядом ценных свойств, а именно химической и термической стабильностью, низкой токсичностью, дешевизной и превосходными электронными и оптическими свойствами, благодаря которым ученые интенсивно изучают его применение в потенциальных приложениях, таких как фотоэлектрические устройства, фоторазложение загрязняющих веществ, фотокатализическое получение водорода из воды и гетерогенный катализ [1, 2]. Фотокатализ является экономически эффективным способом для очистки окружающей среды [3]. На настоящий момент исследователями было опробовано большое количество полупроводниковых материалов, таких как оксиды титана и цинка, сульфид кадмия и другие, для фотокатализического применения вследствие их универсальных оптических и электрохимических свойств [4]. К сожалению, данные материалы слабо применимы при использова-

нии видимого света. Однако их сочетание с высокодисперсными наночастицами благородных металлов, такими как Au, Pd и Ru, которые вследствие образования нового уровня Ферми в материале повышают эффективность разделения и переноса носителей заряда, способно приводить к улучшению фотокатализических свойств данных материалов [5–7]. Кроме того, Ru является эффективным катализатором окисления и хорошо известен своим применением в гетерогенном катализе [8]. В недавних работах сообщается о том, что наночастицы Ru на поверхности TiO₂ приводят к увеличению активности фотокатализаторов и демонстрируют фотокатализическую активность при облучении УФ- и видимым светом в реакциях разложения водного раствора органического красителя (например, метилового оранжевого), а также в реакции газофазного селективного окисления бензилового спирта [9].

Также каталитические свойства наночастиц Ru сильно зависят от их размера [10]. Частицы большего размера приводят к увеличению содержания драгоценного металла в фотокатализаторе и, следовательно, к увеличению его себестоимости. Частицы металла меньшего размера имеют большую удельную поверхность и большее количество активных центров, что обеспечивает их более высокую активность. Однако для наноразмерных частиц присуща тенденция к агломерации с последующей дезактивацией [10, 11]. Для достижения высокой массовой активности и устойчивости к агрегации частицы Ru должны быть хорошо распределены по подложке [12]. Таким образом, минимизация содержания металла при одновременном повышении фотокатализической активности вкупе со стабильностью данных материалов имеет важное значение в фотокатализе или гетерогенном катализе.

Металлосилоксаны — соединения, содержащие в своей структуре связь M—O—Si (где M — атом металла). В широком аспекте исследование данного класса соединений началось с 40-х гг. 20 в. и продолжается по сей день, что позволило освоить к настоящему моменту целый ряд подходов к их синтезу [13]. Возможности варьирования структуры и состава таких соединений определили потенциальные направления их применения, среди которых, благодаря наличию в структуре координационно ненасыщенного атома металла, одним из основных является катализ [14]. Получение мононатровых солей аллоксисиланов — солей Реброва [15] — определило новые возможности в синтезе функциональных органических растворимых органоаллоксисиланов. В таком виде они оказались эффективными сшивателями полидиметилсилоксановых каучуков за счет гидролиза [16], что обусловлено как раз каталитическим эффектом атома металла; при этом структура таких соединений хорошо совмещается с матрицами различной природы, сохраняя оксидную форму атомов металла и обеспечивая равномерное распределение по объему материала [17–20].

Анализ существующих публикаций показывает перспективность получения фотокатализаторов на основе допированного рутением диоксида титана. Основной способ получения фотокатализаторов состава Ru/TiO₂ — пропитка диоксида титана различного фазового состава и морфологии раствором трихлорида рутения с последующей сушкой и прокаливанием. Полученные

подобным образом фотокатализаторы активны в различных реакциях как при УФ-воздействии, так и в видимом свете [21–24]. На настоящий момент исследований по получению допированного рутением диоксида титана с помощью рутенийсилоксанового олигомера и исследование фотокатализических свойств в литературе не встречалось. В настоящей работе исследуется возможность использования рутенийсилоксана в качестве источника рутения для создания фотокатализаторов Ru/TiO₂.

Цель работы — разработка метода синтеза и получение допированных рутением фотокатализаторов на основе нанокристаллического диоксида титана с использованием рутенийсилоксанового олигомера и исследование фотокатализических свойств данных материалов в реакции фоторазложения органического красителя фиолетового кристаллического.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных соединений были использованы TiOSO₄·xH₂O·yH₂SO₄ (ос.ч., Aldrich), хлорид рутения(III) ($\geq 46,5$ мас.%, ч., ОАО «Аурат»), тетраэтоксилан (ос.ч., ООО «АО РЕАХИМ»), метилтриэтоксисилан (Aladdin, Китай), толуол (ч.д.а., «Вектон»), этанол, гидроксид натрия, фторид аммония (ос.ч., ООО «АО РЕАХИМ») и дистиллированная вода. Молярную массу TiOSO₄·xH₂O·yH₂SO₄ определяли методом гравиметрии путем медленного высушивания аликвот (3,00 мл) раствора сульфата титанила ($\sim 0,6$ М) с последующим прокаливанием сухого остатка при 900°C. Тетраэтоксисилан и метилтриэтоксисилан перед использованием перегоняли; толуол и этанол перед использованием обезвоживали кипячением и перегонкой над гидридом кальция, хранили над слоем молекулярных сит 3 Å.

Получение нанокристаллического диоксида титана

Диоксид титана получали по методике, описанной в предыдущей работе [25]. Гидротермально-микроволновую обработку раствора сульфата титанила (0,3 М) в присутствии фторида аммония (1 М) проводили с использованием микроволновой системы Berghof Speedwave Xpert при 200°C в течение 1 ч. Степень заполнения автоклава составляла 30%. Образовавшийся осадок отделяли центрифугированием, многократно промывали водой и высушивали в течение 12 ч. Выход продукта составил 96%.

Получение трис(метилдиэтоксисилокси)рутения $\text{Ru}[\text{OSi}(\text{Me})(\text{OEt})_2]_3(\text{Ru}(\text{Me})^{3-0})$

Все операции проводили в атмосфере аргона. К раствору метилтриэтоксисилана (2,69 г, 0,015 моль) в 15 мл осущенного толуола загружали гидроксид натрия (0,60 г, 0,015 моль) и далее смесь перемешивали при комнатной температуре до полного растворения гидроксида натрия (40 мин). Полученный раствор метилдиэтоксисиланолята натрия приливали к суспензии хлорида рутения(III) (1,03 г, 0,005 моль) в 6 мл осущенного этанола с дополнительной промывкой реакционной колбы 6 мл осущенного толуола. Смесь перемешивали при 50°C в течение 4 ч до нейтральной среды. Раствор продукта (насыщенного темно-коричневого цвета) отделяли от выделившегося осадка (хлорида натрия) центрифугированием (9000 об./мин, 30 мин, 20°C). Далее раствор анализировали на предмет содержания сухого вещества, полученного в количестве 1,22 г в виде нетекучей массы темно-коричневого цвета. Выход продукта составил 45%. Продукт хранили и использовали в виде раствора в смеси толуол : этанол (3 : 1).

Получение Ru/TiO_2

Смесь диоксида титана (0,5 г, 0,0063 моль) и рассчитанное количество рутенийсилоксанового олигомера (0,1, 0,5 и 1,0 мас.% в пересчете на Ru) в растворе этанола (10 мл) выдерживали в автоклаве при 80°C в течение 24 ч при перемешивании. Полученный продукт центрифугировали (18 000 об./мин, 5 мин, 25°C) и высушивали для удаления растворителей (25°C), затем гидролизовали в воде в течение 12 ч при 40°C и снова высушивали (50°C), после чего восстанавливали в трубчатой печи в атмосфере водорода (скорость нагрева 2°C/мин до 400°C). Получали продукт массой 0,486 г в виде темно-коричневого-черного порошка.

Образец 0,5% Ru UV100 был получен аналогично.

Получение $\text{Ru}(\text{Cl})\text{TiO}_2$

Образец сравнения из хлорида рутения получали пропиткой диоксида титана по влагоемкости из раствора в метаноле с последующими аналогичными процедурами.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) с $\text{Cu}K\alpha$ -излучением в диапазоне $2\theta 10^\circ$ – 80° с шагом $0,02^\circ$ и выдержкой не менее 0,5 с на шаг.

Исследование морфологии полученных катализаторов осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40, оснащенном анализатором X-Max Oxford Instruments (80 мм^2), и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOL JEM-2100 (Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ.

Площадь удельной поверхности образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора ASAP 2020 (Micromeritics). Перед анализом образцы вакуумировали 2 ч при 250°C. Удельная поверхность рассчитана по БЭТ при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0,2$.

Рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) образцов проводили на спектрометре PREVAC EA15 (PREVAC sp. z o. o., Польша), оснащенном полусферическим анализатором высокого разрешения. В качестве источника излучения был выбран $\text{Al}K\alpha$ ($h\nu = 1486,6$ эВ, 150 Вт). Давление остаточных газов в ходе измерения не превышало 5×10^{-9} мбар. Эффект зарядки учитывали, используя в качестве внутреннего стандарта положение линии C1s ($E_{\text{cв}} = 284,8$ эВ) атомов углерода.

Для определения фотокаталитической активности (ФКА) полученных образцов диоксида титана была использована модельная реакция фотодеградации органического красителя кристаллического фиолетового в водной среде по стандартной методике [25, 26] с использованием спектрофотометра Ocean Optics QE65000 (США) и дейтерий-галогеновой лампы Ocean Optics HPX-2000. Также с помощью данного спектрофотометра были получены спектры диффузного отражения образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Диоксид титана, полученный в результате гидротермально-микроволновой обработки раствора сульфата титанила, представляет собой однофазный нанокристаллический анатаз с размером частиц ~9 нм, посчитанным по формуле Шеррера, о чем свидетельствует дифрактограмма, приведенная на рис. 1 без примесей других кристаллических модификаций.

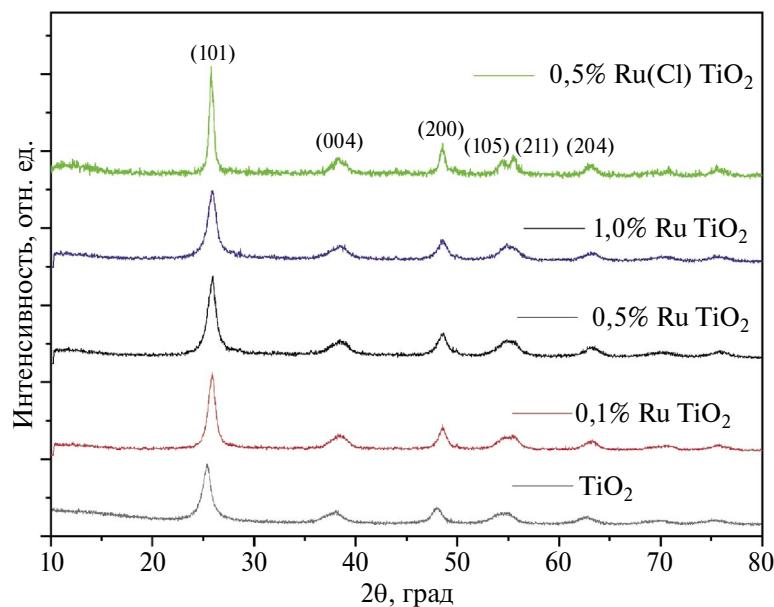


Рис. 1. Дифрактограммы образцов TiO_2 , полученных гидротермально-микроволновой обработкой и с использованием рутенийсилоксанового олигомера и хлорида рутения(III).

Рутенийсилоксан $\text{Ru}(\text{Me})^{3-0}$ получали по известной методике для получения металлоксилоксанов посредством взаимодействия RuCl_3 с метилдиэтоксисланолятом натрия (рис. 2) [16].

Спектр ^1H ЯМР продукта содержит заниженное количество сигналов протонов этокси-групп относительно теоретических значений примерно на треть (рис. 3), что может быть связано как с формированием после получения частично гидролизованной олигомерной формы продукта, так и со специфическим влиянием атома металла, проявляющимся при снятии спектра, что характерно для большинства ранее полученных органоалкоксисиметаллоксилоксанов. Соединение $\text{Ru}(\text{Me})^{3-0}$ хранили и использовали в виде разбавленного раствора в смеси толуол : этанол = 3 : 1 (v/v), т.к. опытным путем было установлено, что соединение имеет тенденцию к выпа-

дению из толуола, что может в перспективе регулироваться варьированием органической группы при атоме кремния. Такое соединение способно как легко гидролизоваться (в т.ч. термически) в присутствии влаги воздуха с формированием собственной сшитой трехмерной сетки состава $[\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}\text{RuO}_{1.5}][\text{OH}]_x$, так и взаимодействовать с субстратом, содержащим на поверхности гидроксильные группы (рис. 4). Ранее было показано, что при термической сшивке (вплоть до 200°C) формируемая сетка содержит лишь оксидную форму металла [16], что фактически изолирует каждый атом металла друг относительно друга.

На рис. 5 приведены спектры поглощения рутенийсилоксанового олигомера, диоксида титана, полученного гидротермально-микроволновой обработкой из раствора сульфата титанила,

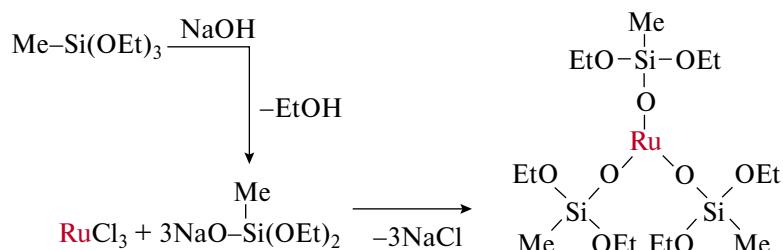


Рис. 2. Схема получения рутенийсилоксана $\text{Ru}(\text{Me})^{3-0}$.

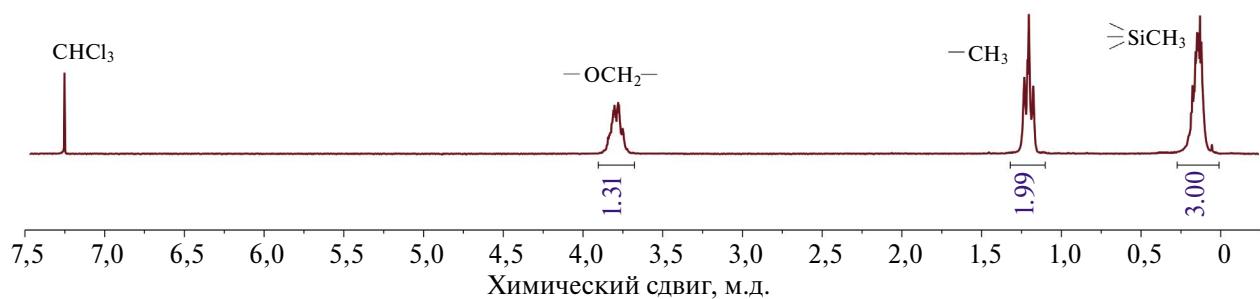


Рис. 3. ^1H ЯМР-спектр рутенийсилоксана $\text{Ru}(\text{Me})^{3-0}$.

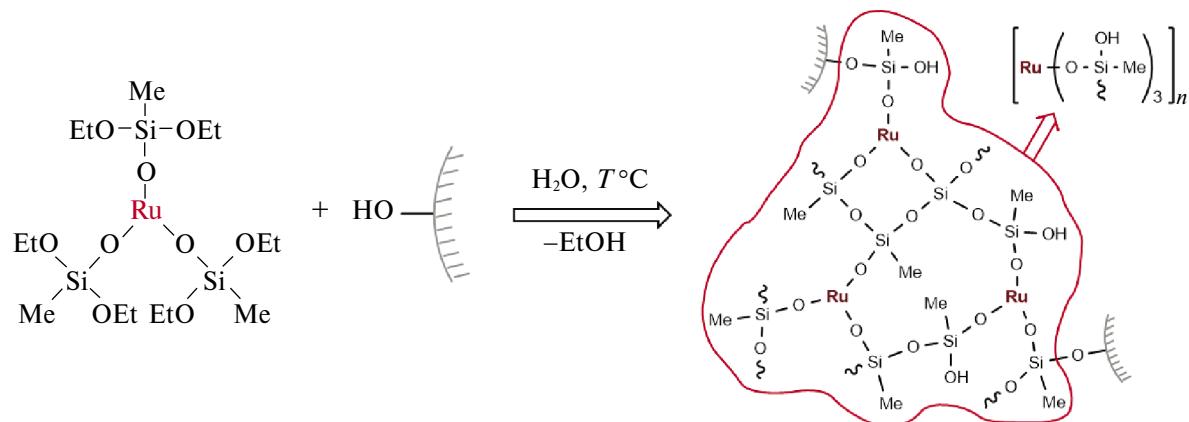


Рис. 4. Схема конденсации рутенийсилоксана $\text{Ru}(\text{Me})^{3-0}$ и его присоединения к гидроксилсодержащему субстрату на поверхности диоксида титана.

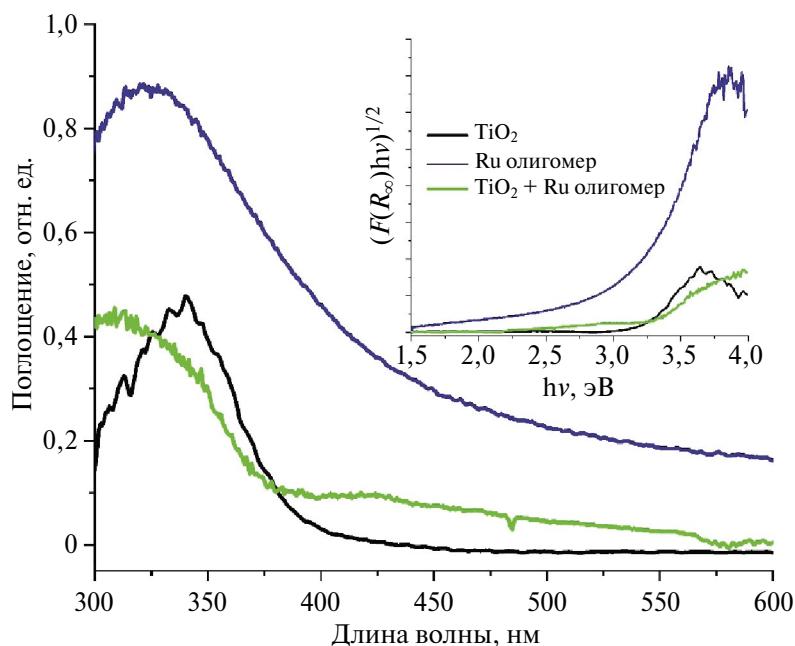


Рис. 5. Спектры поглощения и перестроенные спектры в координатах Тауца исходного диоксида титана, рутенийсилоксанового олигомера и их продукта взаимодействия.

а также продукта их взаимодействия до стадии гидролиза. По данным рисунка можно заключить, что взаимодействие олигомера с диоксидом титана приводит к смещению края полосы поглощения в видимую область.

На рис. 1 приведены дифрактограммы исходного диоксида титана и рутениевых фотокатализаторов, полученных из рутенийсилоксанового олигомера и хлорида рутения, на которых не наблюдается рефлексов металлического Ru или RuO_2 . Однако для образца сравнения 0,5% $\text{Ru}(\text{Cl})\text{TiO}_2$, полученного из хлорида рутения, размер кристаллитов вырос до 12 нм. По данным низкотемпературной адсорбции азота, площадь удельной поверхности образцов возрастает с ростом концентрации рутения в образцах, что также связано с ростом концентрации кремния в них. Данный эффект наблюдался и для образца, полученного допированием рутением коммерческого диоксида титана Hombikat UV100. Площадь удельной поверхности для образца 0,5% $\text{Ru}(\text{Cl})\text{TiO}_2$ уменьшилась, что можно объяснить увеличением размеров наночастиц (табл. 1).

На рис. 6а–в показаны изображения растровой электронной микроскопии фотокатализаторов, полученных из рутенийсилоксанового олигомера. Ни в изображениях вторичных электронов, ни в изображениях обратно отраженных электронов не видны крупные частицы рутения, что может говорить об их малом размере. По данным рентгеноспектрального микроанализа, содержание рутения по массе составляет от 0,09 до 0,92% (табл. 1).

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, на поверхности катализаторов 0,5% Ru/TiO_2 и 0,5% $\text{Ru}(\text{Cl})\text{TiO}_2$ находятся атомы C, O, Ti, Ru и Si (18,9; 54,97; 16,82; 0,26; 9,05 ат.%) и C, O, Ti, Ru и Cl (24,9; 53,1; 21,34; 0,15; 0,51 ат.%) соответственно. Более высокое содержание рутения на поверхности образца, полученного из рутенийсилоксанового олигомера, может означать лучшее распределение рутения на поверхности диоксида титана вследствие стабилизации атомов рутения сеткой из олигомера. Деконволюция спектров $\text{C}1s$ и $\text{Ru}3d$, $\text{O}1s$, а также спектры $\text{Si}2p$ и $\text{Cl}2p$ приведены на рис. 7. После восстановления образцов энергия связи рутения (281,2 и 281,2 эВ) соответствует элементу в $\text{Ru}^{\delta+}$ состоянии, что согласуется с литературными данными [27]. Для спектра кислорода наблюдаются отличия, так как для образца (сплошные линии – ТГ кривые, пунктирные линии – ДТГ кривые). 0,5% $\text{Ru}(\text{Cl})\text{TiO}_2$ (рис. 7в) кислород находится в трех формах: $\text{O}^{2-}(\text{O}-\text{Ti})$, $-\text{OH}$ и $\text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}$; для образца 0,5% RuTiO_2 , помимо этих состояний, характерно также состояние $\text{O}^{2-}(\text{O}-\text{Si})$.

Так, по данным ПЭМ (рис. 8) на микрофотографиях 0,5% RuTiO_2 -фотокатализатора, не наблюдалась агломерации наночастиц рутения, так как частицы TiO_2 и рутения связаны между собой –Si-O– сеткой, что согласуется с данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, где концентрация рутения на поверхности выше, чем для образца, полученного из хлорида рутения. С помощью рентгеноспектрального микроанализа удалось зафиксировать присут-

Таблица 1. Свойства полученных образцов диоксида титана

	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{m}^2/\text{г}$	Содержание Ru, мас.%	Фотокаталитическая активность (ФКА), %/мин	
			УФ	видимый
Hombikat UV100	310	–	0,46	0,04
TiO_2	225	–	0,49	0,04
0,1% Ru/TiO_2	264	$0,09 \pm 0,04$	0,59	0,16
0,5% Ru/TiO_2	305	$0,47 \pm 0,05$	0,70	0,27
1,0% Ru/TiO_2	321	$0,92 \pm 0,06$	0,64	0,24
0,5% $\text{Ru}(\text{Cl})\text{TiO}_2$	184	$0,48 \pm 0,04$	0,62	0,23
0,5% Ru Hombi кат. UV100	328	$0,42 \pm 0,06$	0,65	0,25

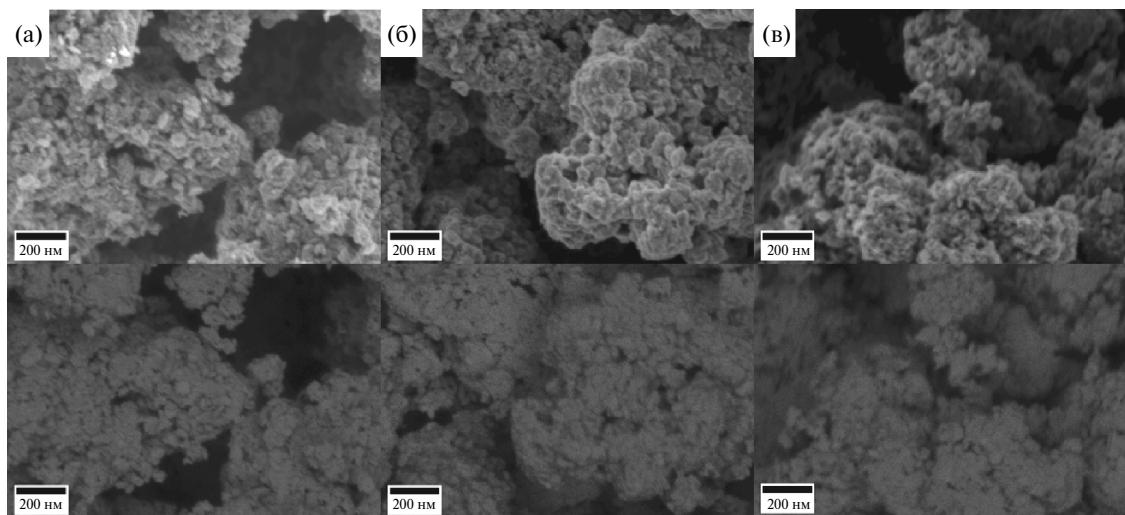


Рис. 6. РЭМ-изображения образцов: (а) 0,1% Ru/TiO₂, (б) 0,5% Ru/TiO₂, (в) 1,0% Ru/TiO₂.

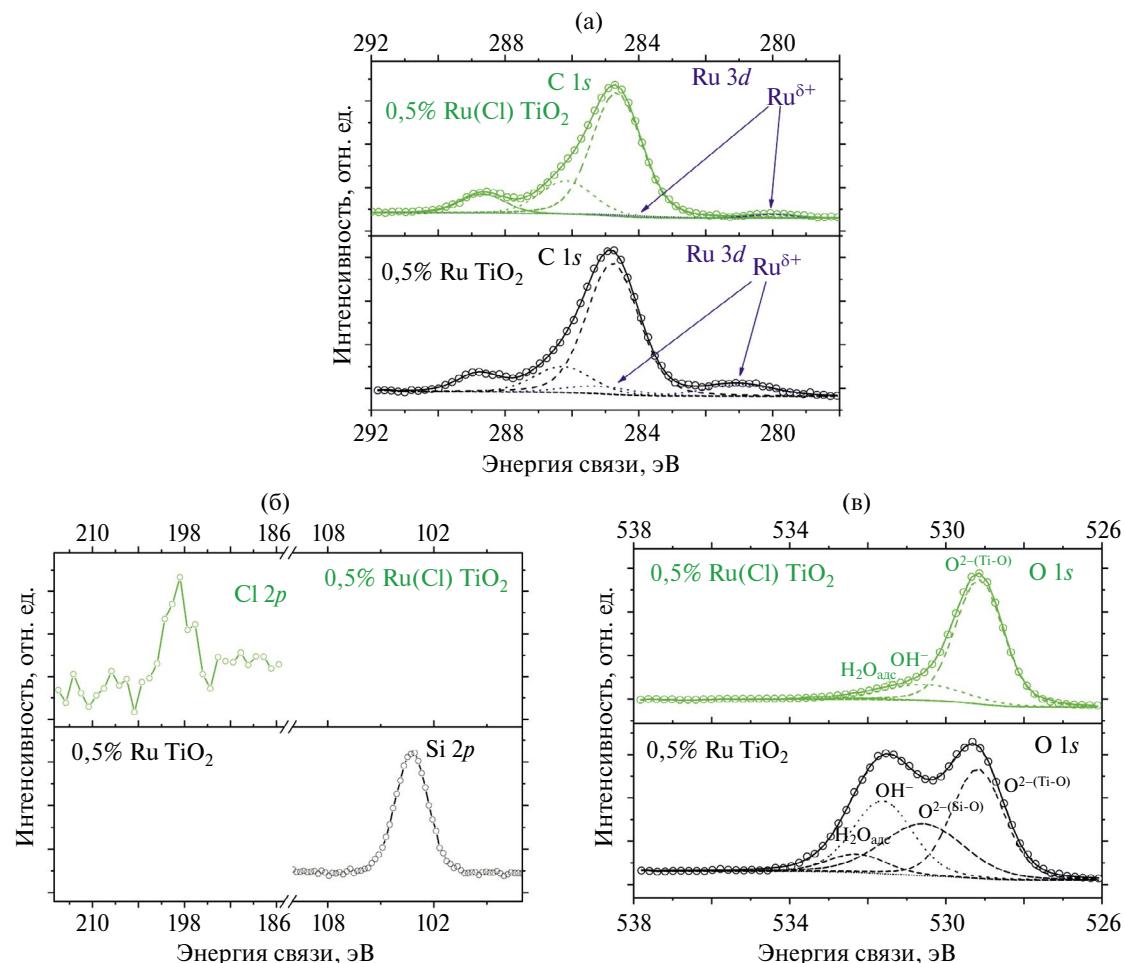


Рис. 7. РФЭС-спектры: (а) C1s + Ru3d, (б) Si2p и Cl2p, (в) O1s катализаторов 0,5% Ru/TiO₂ и 0,5% Ru(Cl)TiO₂ соответственно.

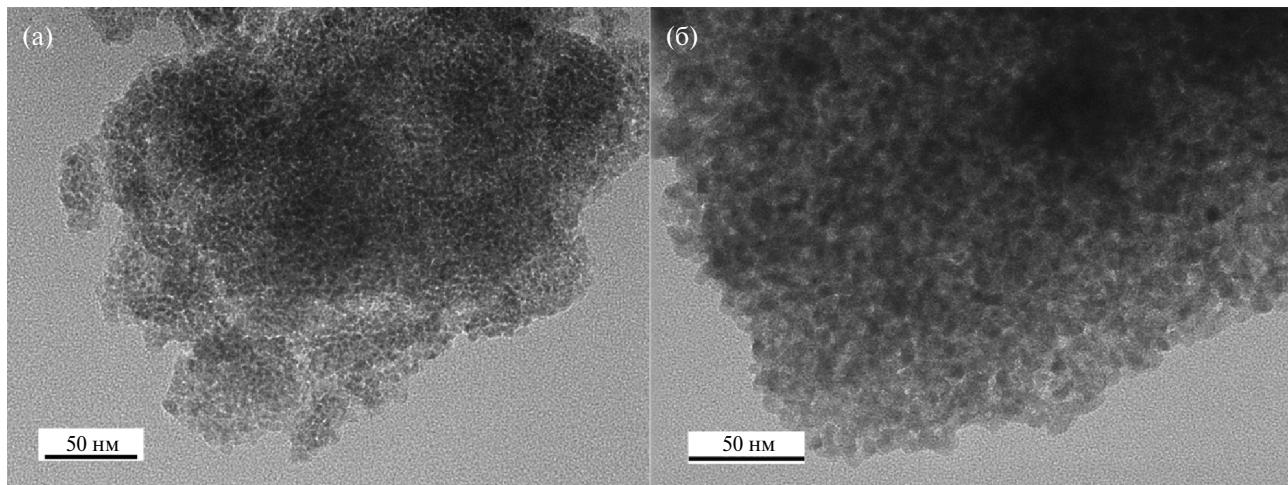


Рис. 8. Изображения ПЭМ: (а) образец 0,5% Ru/TiO₂, (б) образец 0,5% Ru(Cl)TiO₂.

ствие рутения в катализаторах, а также кремния для образца 0,5% Ru/TiO₂ и хлора для образца 0,5% Ru(Cl)TiO₂.

Образцы модифицированного диоксида титана, а также коммерческий образец сравнения (Hombikat UV100) были исследованы в реакции разложения кристаллического фиолетового при облучении УФ- и видимым светом (табл. 1). Можно утверждать, что допирование диоксида титана рутением приводит к увеличению ФКА нанокристаллического диоксида титана (рис. 9)

в УФ, а также появляется ФКА в видимом свете, которая отсутствует у исходного наноразмерного диоксида титана, полученного гидротермально-микроволновой обработкой, и коммерческого образца диоксида титана Hombikat UV100. Образцы, полученные с рутенийсилоксановым олигомером, показали большую фотокаталитическую активность по сравнению с образцом из хлорида рутения(III), что можно связать с большей площадью удельной поверхности, а также более высокой дисперсностью рутения на поверхности фотокатализатора. Сравнивая ФКА

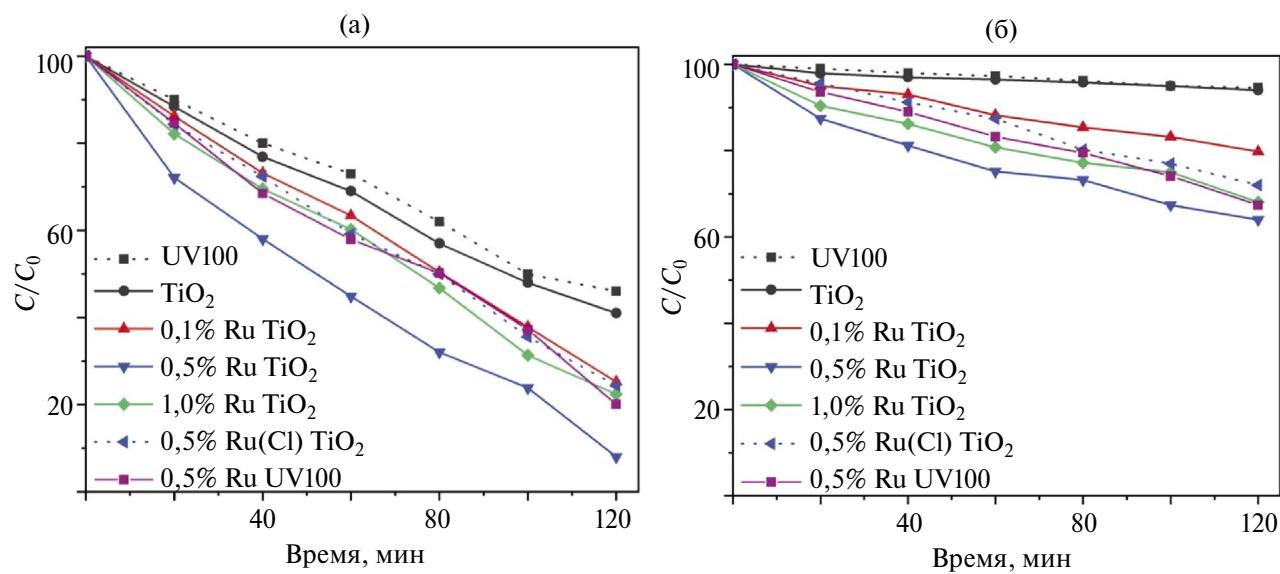


Рис. 9. Сравнение скорости фотокаталитического разложения красителя кристаллического фиолетового в присутствии различных образцов диоксида титана: (а) при УФ-облучении, (б) при облучении видимым светом.

образцов UV100 и 0,5% RuUV100, можно заключить, что данный способ модификации диоксида титана в достаточной степени универсален, так как образец 0,5% RuUV100 имеет более высокую ФКА по сравнению с недопированным образцом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы была разработана методика получения допированного рутением диоксида титана с помощью рутенийсилоксанового олигомера, по которой впервые были получены фотокатализаторы на основе нанокристаллического диоксида титана, исследованы их физико-химические и фотокатализитические свойства. Установлено, что большей фотокатализитической активностью в реакции УФ-разложения красителя кристаллического фиолетового обладает образец 0,5% Ru/TiO₂, содержащий по массе 0,47% рутения. Деградация красителя кристаллического фиолетового составляет 92% при УФ-воздействии в течение 2 ч для данного образца.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования проводились в рамках проекта РНФ № 23-23-00662.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН. Авторы выражают благодарность ЦКП ФМИ ИОНХ РАН за содействие в проведении исследований свойств катализаторов методом растровой электронной микроскопии. Аттестация синтезированных образцов гетерогенных катализаторов выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2021-1363).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.Л. Максимов является главным редактором журнала «Нефтехимия», у остальных авторов конфликт интересов, требующий раскрытия в данной статье, отсутствует.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

А.Л. Максимов, А.М. Музаров и Е.Р. Наранов поставили цели и задачи исследования;

А.Н. Тарасенков осуществил синтез рутенийсилоксанового олигомера; А.А. Садовников и Е.Р. Наранов разработали методику получения и осуществили синтез фотокатализаторов, обработали данные, полученные методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения. А.А. Садовников, Е.Р. Наранов и В.В. Судын провели каталитические эксперименты и интерпретировали результаты фотокатализических исследований.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Садовников Алексей Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3574-0039>

Наранов Евгений Русланович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3815-9565>

Судын Владислав Витальевич, к.ф.-м.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9091-855X>

Тарасенков Александр Николаевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0723-2771>

Музаров Азиз Мансурович, д.х.н., академик РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3050-3253>

Максимов Антон Львович, д.х.н., член-корр. РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nakata K., Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications // J. Photochem. Photobiol. C. 2012. V. 13. № 3. P. 169–189. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>
2. Li Z., Wang S., Wu J., Zhou W. Recent progress in defective TiO₂ photocatalysts for energy and environmental applications // Renewable Sustainable Energy Rev. 2022. V. 156. ID 111980. <https://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2021.111980>
3. Wang C., Liu H. L., Qu Y. TiO₂-based photocatalytic process for purification of polluted water: bridging fundamentals to applications // J. Nanomater. 2013. V. 2013. № 1. ID 319637. <https://dx.doi.org/10.1155/2013/319637>
4. Belver C., Bedia J., Gómez-Avilés A., Peñas-Garzón M., Rodríguez J.J. Semiconductor photocatalysis for water

- purification // *Nanoscale Materials in Water Purification*. 2019. P. 581–651.
<https://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00028-8>
5. *Gołębiewska A., Malankowska A., Jarek M., Lisowski W., Nowaczyk G., Jurga S., Zaleska-Medynska A.* The effect of gold shape and size on the properties and visible light-induced photoactivity of Au-TiO₂ // *Appl. Catal., B*. 2016. V. 196. P. 27–40.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.013>
6. *Su R., Tiruvalam R., He Q., Dimitratos N., Kesanvan L., Hammond C., Lopez-Sanchez J.A., Bechstein R., Kiely C.J., Hutchings G.J., Besenbacher F.* Promotion of phenol photodecomposition over TiO₂ using Au, Pd, and Au–Pd nanoparticles // *ACS Nano*. 2012. V. 6. № 7. P. 6284–6292.
<https://dx.doi.org/10.1021/nn301718v>
7. *Jin C., Dai Y., Wei W., Ma X., Li M., Huang B.* Effects of single metal atom (Pt, Pd, Rh and Ru) adsorption on the photocatalytic properties of anatase TiO₂ // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 426. P. 639–646.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.065>
8. *Naranov E.R., Sadovnikov A.A., Arapova O.V., Bugaev A.L., Usoltsev O.A., Gorbunov D.N., Russo V., Murzin D.Y., Maximov A.L.* Mechanistic insights on Ru nanoparticle in situ formation during hydrodeoxygenation of lignin-derived substances to hydrocarbons // *Catal. Sci. Technol. The Royal Soc. of Chemistry*, 2023. V. 13. № 5. P. 1571–1583.
<https://dx.doi.org/10.1039/D2CY01127A>
9. *Tian J., Li J., Wei N., Xu X., Cui H., Liu H.* Ru nanoparticles decorated TiO₂ nanobelts: A heterostructure towards enhanced photocatalytic activity and gas-phase selective oxidation of benzyl alcohol // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. № 1. P. 1611–1617.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.112>
10. *Shen X., Garces L.-J., Ding Y., Laubernds K., Zerger R.P., Aindow M., Neth E.J., Suib S.L.* Behavior of H₂ chemisorption on Ru/TiO₂ surface and its application in evaluation of Ru particle sizes compared with TEM and XRD analyses // *Appl. Catal., A*. 2008. V. 335. № 2. P. 187–195.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2007.11.017>
11. *Zhang Y., Su X., Li L., Qi H., Yang C., Liu W., Pan X., Liu X., Yang X., Huang Y., Zhang T.* Ru/TiO₂ catalysts with size-dependent metal/support interaction for tunable reactivity in Fischer–Tropsch synthesis // *ACS Catal.* 2020. V. 10. № 21. P. 12967–12975.
<https://dx.doi.org/10.1021/acscatal.0c02780>
12. *Zaera F.* Nanostructured materials for applications in heterogeneous catalysis // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. № 7. P. 2746–2762.
<https://dx.doi.org/10.1039/C2CS35261C>
13. *Anisimov A.A., Minyaylo E.O., Shakirova A.R., Shchegolikhina O.I.* Evolution of organometallasiloxanes // *Polym. Sci. Ser. C*. 2023. V. 65. № 2. P. 230–258.
<https://dx.doi.org/10.1134/S181123822370042X>
14. *Levitsky M.M., Yalymov A.I., Kulakova A.N., Petrov A.A., Bilyachenko A.N.* Cage-like metallasilsesquioxanes in catalysis: A review // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2017. V. 426. P. 297–304.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2016.06.016>
15. *Ребров Е.А., Музрафов А.М., Жданов А.А.* Натрий-оксиоргanoалкоксисиланы — реагенты для направленного синтеза функциональных органосилоксанов // *ДАН*. 1988. V. 302. № 2. P. 346.
16. *Tebeneva N.A., Meshkov I.B., Tarasenkov A.N., Polshchikova N.V., Kalinina A.A., Buzin M.I., Serenko O.A., Zubavichus Y.V., Katsoulis D.E., Muzafarov A.M.* Polyfunctional branched metallosiloxane oligomers and composites based on them // *J. Organomet. Chem.* 2018. V. 868. P. 112–121.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.04.011>
17. *Tarasenkov A.N., Parshina M.S., Tebeneva N.A., Borisov K.M., Goncharuk G.P., Shevchenko V.G., Ponomarenko S.A., Muzafarov A.M.* Metalloalkoxysiloxanes-cured polydimethylsiloxane compositions filled with silica component for special applications: dielectric and mechanical properties // *Express Polym. Lett.* 2022. V. 16. № 8. P. 846–870.
<https://dx.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2022.62>
18. *Parshina M.S., Tarasenkov A.N., Aysin R.R., Tebeneva N.A., Buzin M.I., Afanasyev E.S., Serenko O.A., Muzafarov A.M.* Monitoring the curing processes of epoxy oligomers with partially substituted polyethoxymetallosiloxanes by IR spectroscopy and thermomechanical analysis // *J. of Applied Polymer Sci.* 2021. V. 138. № 36. ID 50918.
<https://dx.doi.org/10.1002/app.50918>
19. *Andropova U.S., Tebeneva N.A., Serenko O.A., Tarasenkov A.N., Buzin M.I., Shaposhnikova V.V., Muzafarov A.M.* Nanocomposites based on polyarylene ether ketones from sol–gel process: Characterizations and prospect applications // *Mater. Des.* 2018. V. 160. P. 1052–1058.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2018.10.033>
20. *Andropova U., Serenko O., Tebeneva N., Tarasenkov A., Buzin M., Afanasyev E., Sapozhnikov D., Bukalov S., Leites L., Aysin R., Polezhaev A., Naumkin A., Novikov L., Chernik V., Voronina E., Muzafarov A.* Atomic oxygen erosion resistance of polyimides filled hybrid nanoparticles // *Polym. Test.* 2020. V. 84. ID 106404.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106404>
21. *Elsalamony R.A., Mahmoud S.A.* Preparation of nanostructured ruthenium doped titania for the photocatalytic degradation of 2-chlorophenol under visible light // *Arabian J. of Chemistry.* 2017. V. 10. № 2. P. 194–205.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.06.008>

22. *Gong B., Wu P., Yang J., Peng X., Deng H., Yin G.* Electrochemical and photocatalytic properties of Ru-doped TiO_2 nanostructures for degradation of methyl orange dye // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2021. V. 16. № 2. ID 21023.
<https://dx.doi.org/10.20964/2021.02.18>
23. *Nguyen-Phan T.-D., Luo S., Vovchok D., Llorca J., Sallis S., Kattel S., Xu W., Piper L.F.J., Polyansky D.E., Senanayake S.D., Stacchiola D.J., Rodriguez J.A.* Three-dimensional ruthenium-doped TiO_2 sea urchins for enhanced visible-light-responsive H_2 production // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. № 23. P. 15972–15979.
<https://dx.doi.org/10.1039/C6CP00472E>
24. *Senthilnanthan M., Ho D.P., Vigneswaran S., Ngo H.H., Shon H.K.* Visible light responsive ruthenium-doped titanium dioxide for the removal of metsulfuron-methyl herbicide in aqueous phase // *Separation and Purification Technology*. 2010. V. 75. № 3. P. 415–419.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2010.05.019>
25. *Sadovnikov A.A., Baranchikov A.E., Zubavichus Y.V., Ivanova O.S., Murzin V.Y., Kozik V.V., Ivanov V.K.* Photocatalytically active fluorinated nano-titania synthesized by microwave-assisted hydrothermal treatment // *J. Photochem. Photobiol. A*. 2015. V. 303–304. P. 36–43.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.01.010>
26. *Sadovnikov A.A., Nechaev E.G., Beltiukov A.N., Gavrilov A.I., Makarevich A.M., Boytsova O.V.* Titania mesocrystals: working surface in photocatalytic reactions // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 4. P. 460–467.
<https://dx.doi.org/10.1134/S0036023621040197>
27. *Zhou J., Gao Z., Xiang G., Zhai T., Liu Z., Zhao W., Liang X., Wang L.* Interfacial compatibility critically controls Ru/ TiO_2 metal-support interaction modes in CO_2 hydrogenation // *Nat. Commun.* 2022. V. 13. № 1. ID 327.
<https://dx.doi.org/10.1038/s41467-021-27910-4>