

УДК 546.824–31+546.57+544.526.2

ПОЛУЧЕНИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ TiO_2 -МСМ-22

©2025 г. А. А. Садовников^{1, 2, *}, Е. Р. Наранов¹, К. Н. Новоселова²,
Р. А. Родригес Пинеда¹, А. Л. Максимов¹

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

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

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

Поступила в редакцию 13 декабря 2024 г.

После доработки 4 марта 2025 г.

Принята к публикации 29 апреля 2025 г.

Разработан быстрый и простой метод синтеза эффективных фотокатализаторов на основе диоксида титана и мезопористого цеолита МСМ-22 из различных прекурсоров титана. Полученные фотокатализаторы были проанализированы методами рентгенофазового анализа (РФА), низкотемпературной адсорбции азота, растровой электронной микроскопии (РЭМ). Фотокатализическая активность образцов TiO_2 -МСМ-22 была протестирована в реакциях фотокатализитического разложения красителя кристаллического фиолетового и окисления ацетона. Наибольшую фотокатализическую активность продемонстрировал образец с соотношением TiO_2 -цеолит 1 : 1, полученный из тетрахлорида титана. Степень деградации кристаллического фиолетового составила 22% при УФ-облучении в течение 2 ч, а в реакции разложения ацетона активность составила 642 млн д. (выход CO_2).

Ключевые слова: МСМ-22, фотокатализ, диоксид титана, нанокомпозит

DOI: 10.31857/S0028242125020072, **EDN:** KMELKU

В настоящее время загрязнение окружающей среды привлекает все большее внимание исследователей. Органические и неорганические загрязнители, содержащиеся в воде и воздухе, такие как NO_x , летучие органические соединения, красители текстильных производств, отходы фармацевтических фабрик и другие, зачастую устойчивы и имеют опасную природу, что приводит к стойкому загрязнению окружающей среды [1–3]. Диоксид титана привлек большое внимание исследователей благодаря стабильности, дешевизне и высокой фотокатализической активности [4, 5]. Однако широкое применение TiO_2 , в первую очередь при использовании в виде суспензии, ограничено из-за ряда его недостатков: низкой адсорбционной способности; склонности к агрегации [1]. Поэтому многие исследователи в поисках повышения стабильности разрабатывают способы нанесения наночастиц TiO_2 на носитель [6, 7].

В качестве носителей для наноразмерного диоксида титана использовали различные материалы с высокой площадью удельной поверхности, например графен [8, 9], активированный уголь [10, 11], различные материалы на основе силикатов, оксидов кремния и алюминия природного и синтетического происхождения [12–14]. Носитель в данной конфигурации выступает в роли адсорбента для загрязняющих веществ, а также может препятствовать увеличению размеров кристаллитов TiO_2 на его поверхности [15, 16]. Использование цеолитов в качестве носителей имеет ряд своих преимуществ, например цеолиты обладают высокой площадью удельной поверхности, химической и термической стабильностью [17–19]. Преимущественно исследованы следующие типы цеолитов FAU, MFI, MOR, BEA и HEU. Так было установлено, что фотокатализическая активность композита TiO_2 -цеолит зависит от соотноше-

ния Si/Al в цеолите, состояния поверхности, температуры прокаливания цеолита. Так, авторы [20] заявляют, что высокая гидрофобность цеолита может способствовать фотокатализитической активности катализатора TiO₂-цеолит в реакциях разложения органических загрязнителей, в то время как цеолиты с низким соотношением Si/Al используют для удаления аммония и тяжелых металлов из-за их превосходной ионообменной способности. Согласно литературным данным сведения о получении композитов наноразмерного диоксида на цеолите MCM-22 отсутствуют, в то время как цеолит MCM-22 обладает высокой площадью поверхности, а его морфология в виде листов способна стабилизировать наночастицы диоксида титана.

На основании анализа имеющихся литературных данных можно заключить, что разработка метода получения стабильных фотокатализаторов на основе диоксида титана и цеолита в качестве носителя перспективна. А данные фотокатализаторы, согласно литературным данным, имеют потенциал применения в реакции фотокатализического восстановления углекислого газа, что также является насущной тематикой для научного сообщества. Цель данной работы — разработка метода получения композитов TiO₂-MCM-22 и исследование фотокатализических свойств данных материалов в зависимости от прекурсора титана в реакциях фотокатализического окисления фиолетового кристаллического и ацетона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных соединений были использованы гексаметиленимин (99%, Aldrich), диоксид кремния (Aerosil, Aldrich), алюминат натрия (56% Al₂O₃, 37% Na₂O, Aldrich), гидроксид натрия (>98%, Aldrich), TiCl₄ (>99,0%, Aldrich), Ti[OCH(CH₃)₂]₄ (>99,0%, Aldrich), 25% водный раствор аммиака (ч.д.а., ООО ТД «Химмед») и дистиллированная вода.

Получение композита TiO₂-MCM-22

Исходный цеолит MCM-22 получали по классической методике, описанной в работе [21]: 0,368 г NaAlO₂, 0,240 г NaOH растворили в 49,680 г воды. К полученному раствору добавили 3,044 г гексаметиленимина и 3,700 г SiO₂ и 0,185 г цеолита MCM-22 в качестве зародышей при интенсивном перемешивании в течение 30 мин. Затем образовавшийся гель помещали в автоклав

из нержавеющей стали с тефлоновым вкладышем и нагревали при 150°C со скоростью перемешивания 300 об/мин в течение 120 ч. После быстрого охлаждения автоклава образовавшийся осадок отделяли центрифугированием, многократно промывали водой и сушили при 80°C в течение 12 ч, после чего цеолит прокаливали при 550°C в течение 3 ч. Выход продукта составил 95%.

К 1 г прокаленного цеолита в виде суспензии в изопропаноле по каплям добавляли расчетное количество хлорида титана или изопропоксида титана до образования густой массы с однородной консистенцией. Полученную массу небольшими порциями вносили в 10 мл воды при интенсивном перемешивании, затем помещали в ванну со льдом и по каплям добавляли раствор аммиака (2,75 М) для получения однородного геля при pH 5, затем оставляли перемешиваться в течение 3 ч. Образовавшийся осадок отделяли центрифугированием, многократно промывали водой и высушивали. Выход продукта составил 91–93% в зависимости от соотношения SiO₂:TiO₂.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance в диапазоне 2θ 10–80° с шагом 0,02° и выдержкой не менее 0,5 с на шаг. Расчет величины ОКР проводили по формуле Шеррера:

$$D_{hkl} = \frac{K \times \lambda}{\beta_{hkl}(2\theta) \times \cos(\theta_0)}, \quad (1)$$

где θ₀ — положение максимума пика, λ — длина волны рентгеновского излучения CuK_{α1} (0,154056 нм), β_{hkl}(2θ) — истинное физическое уширение дифракционного максимума. Значение фактора формы (K) принимали равным 1.

Исследование морфологии и соотношения цеолит–диоксид титана полученных образцов проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40 (Германия), оснащенном анализатором X-Max Oxford Instruments (80 мм²).

Площадь удельной поверхности образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора ASAP 2020 (Micromeritics, США). 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 было выбрано излучение AlK_{α} ($h\nu = 1486,6$ 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 ($E_{\text{св}} = 284,8$ эВ) атомов углерода.

Для определения фотокаталитической активности (ФКА) полученных образцов диоксида титана были использованы модельная реакция фотодеградации органического красителя кристаллического фиолетового в водной среде по стандартной методике [4, 22] с использованием спектрофотометра Ocean Optics QE65000 (США) и дейтерий-галогеновой лампы Ocean Optics HPX-2000 и реакция фотоокислению ацетона в газовой камере [23], снабженной источником с 12 УФ-светодиодами (общая мощность 36 Вт), с максимумом излучения на длине волны 365 нм. Концентрацию ацетона и CO_2 в воздухе в процессе фотокаталитического окисления определяли по интегрированию характеристических полос соединений в ИК-спектрах в ходе фотокаталитической реакции. Для ацетона в пределах $1165-1256 \text{ см}^{-1}$, для $\text{CO}_2 - 2281-2399 \text{ см}^{-1}$. Для снижения влияния атмосферного CO_2 ИК-спектрометр был помещен в герметичный бокс. Эффективность фотокаталитического окисления (Φ) рассчитывали по следующей формуле:

$$\Phi \left(\text{моль мин}^{-1} \text{Вт}^{-1} \right) = \frac{C_{\text{CO}_2} \times v}{P},$$

где C_{CO_2} — максимальная концентрация образующегося CO_2 , v — скорость потока газа, P — мощность излучения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Цеолит, полученный в результате гидротермального синтеза, представляет собой однофазный образец без примеси аморфной фазы, что демонстрирует дифрактограмма, приведенная на рис. 1. По данным электронной микроскопии (рис. 2) полученный образец цеолита MCM-22 по морфологии похож на глобулы из пластинчатых частиц.

На рис. 1 приведены дифрактограммы образцов композитов MCM-22/TiO₂ (9 : 1), MCM-22/

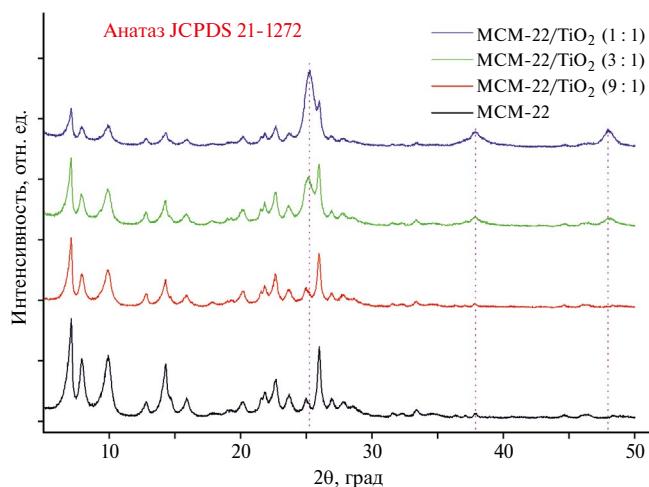


Рис. 1. Дифрактограммы образцов фотокатализаторов MCM-22/TiO₂ с различным соотношением MCM-22 : TiO₂, полученные с применением тетрахлорида титана.



Рис. 2. РЭМ-изображения синтезированного цеолита MCM-22.

TiO₂ (3 : 1), MCM-22/TiO₂ (1 : 1). Так по мере роста концентрации диоксида титана в композите наблюдается увеличение интенсивности рефлексов анатаза. Для образцов MCM-22/TiO₂ (3 : 1) и MCM-22/TiO₂ (1 : 1) по рефлексу (101) удалось оценить размер кристаллитов по формуле Шерпера (табл. 1). Для образца MCM-22/TiO₂ (9 : 1) данный размер посчитать не представляется возможным из-за малого количества диоксида титана в композите и присутствия на дифрактограмме интенсивных рефлексов цеолита. По данным низкотемпературной адсорбции азота с ростом концентрации диоксида титана наблюдается уменьшение площади удельной поверхности (табл. 1).

Таблица 1. Физико-химические характеристики и фотокаталитические свойства образцов TiO_2 -МСМ-22.

Образец	S_{BET} , м ² /г	OKР частиц TiO_2 , нм*	$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, мас. соотн.**	ФКА, %/мин	C_{CO_2} , млн д.	Φ , моль· мин ⁻¹ Вт ⁻¹
MCM-22	490	—	—	—	—	—
MCM-22/ TiO_2 (9 : 1) TiCl_4	410	—	10,2	0,018	71	$1,18 \times 10^{-5}$
MCM-22/ TiO_2 (3 : 1) TiCl_4	342	19	3,7	0,051	204	$3,39 \times 10^{-5}$
MCM-22/ TiO_2 (1 : 1) TiCl_4	251	17	1,5	0,167	642	$1,07 \times 10^{-4}$
MCM-22/ TiO_2 (1 : 1) TTIP	215	20	1,7	0,091	402	$6,70 \times 10^{-4}$

* Определено с помощью формулы Шеррера.

** По данным рентгеноспектрального микроанализа.

На рис. 3а–г показаны изображения растроевой электронной микроскопии фотокатализаторов, полученных по разработанной методике из хлорида титана и изопропоксида титана. На изображениях можно заметить, что при соотношении цеолит : TiO_2 = 9 : 1 отсутствуют агрегаты диоксида титана, в то время как с увеличением соотношения заметно возрастает количество агрегатов наночастиц на поверхности цеолита. При использовании в качестве источника диоксида титана изопропоксида титана наблюдается

слипание пластин цеолита МСМ-22. Для определения элементного состава и состояния атомов в материалах были проведены рентгеноспектральный микроанализ и анализ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

В табл. 1 приведены значения соотношение $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, полученные с помощью метода РСМА. В случае образца MCM-22/ TiO_2 (1 : 1) было обнаружено что фактическое соотношение цеолита к диоксиду титана выше теоретического,

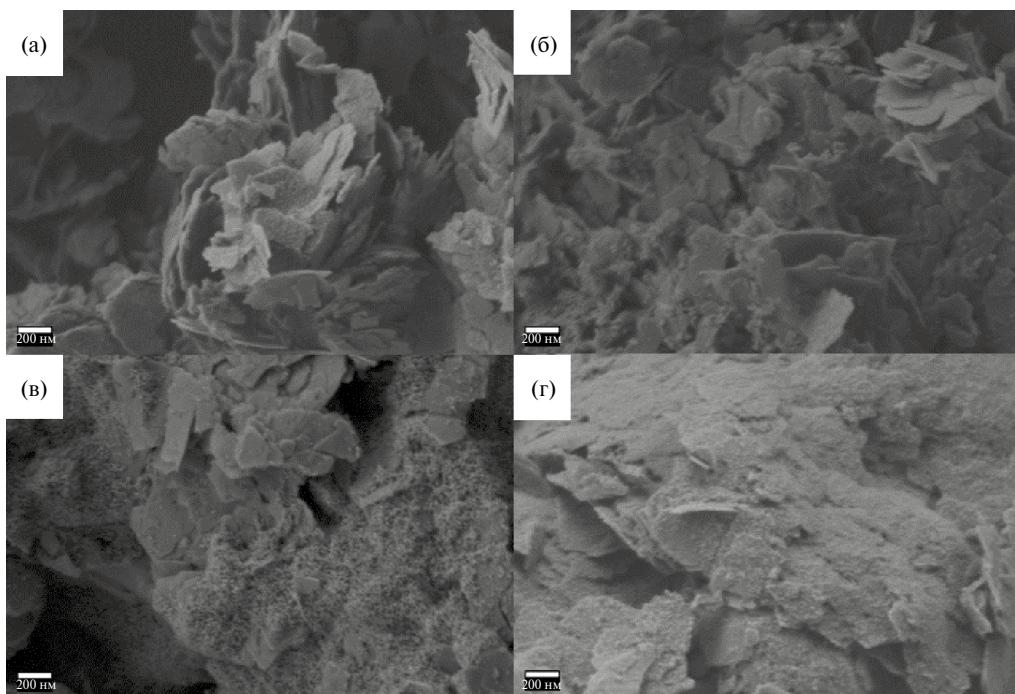


Рис. 3. РЭМ-изображения образцов катализаторов: (а) MCM-22/ TiO_2 (9 : 1), (б) MCM-22/ TiO_2 (3 : 1), (в) MCM-22/ TiO_2 (1 : 1) из тетрахлорида титана, (г) MCM-22/ TiO_2 (1 : 1) из изопропоксида титана при увеличении 100000 х.

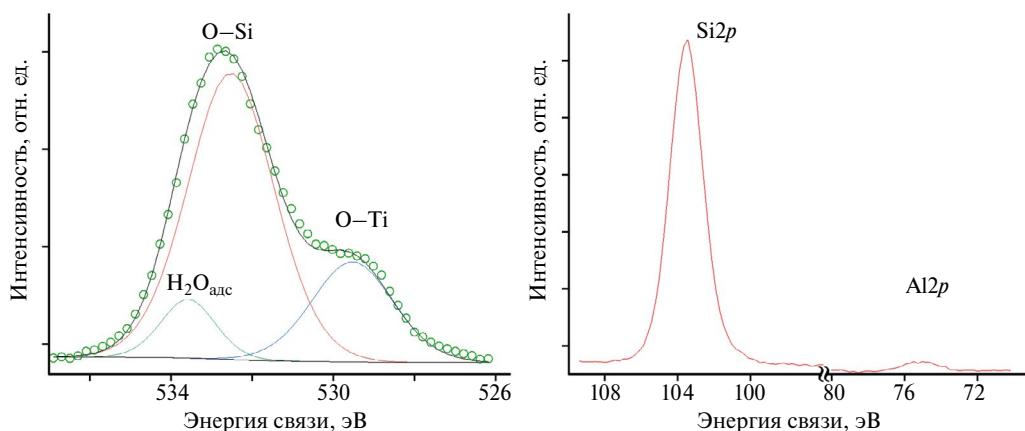


Рис. 4. РФЭ-спектры O1s, Si2p, Al2p образца MCM-22/TiO₂ (3 : 1).

что может быть связано с вымыванием слабосвязанного диоксида титана при промывке осадка в процессе синтеза. Для аналогичного образца из тетраизопропоксида титана данный эффект также наблюдался, и значение полученного соотношения больше чем для образца композита из тетрахлорида титана. Методом РФЭС было установлено, что атомы кремния находятся в состоянии +4, атомы титана в состоянии +4, алюминия в состоянии +3, а кислород находится в трех состояниях (O-Ti – энергия связи 529,6 эВ, O-Si – энергия связи 532,5 эВ и H₂O_{адс} – энергия связи 533,6 эВ) (рис. 4).

Образцы композитных фотокатализаторов были исследованы в реакции разложения кристаллического фиолетового при УФ-облучении (табл. 1). Можно заметить, что с увеличением

диоксида титана в композите наблюдается увеличение ФКА (рис. 5а), в то время как площадь удельной поверхности снижается, что обусловлено большей площадью удельной поверхности исходного цеолита в сравнении с площадью удельной поверхности образуемого на поверхности диоксида титана. В газофазной реакции фотоокисления ацетона наблюдается аналогичная зависимость, а именно, рост фотокаталитической активности с увеличением содержания диоксида титана вследствие увеличения поглощения света и генерации электрон-дырочных пар. Так концентрация получаемого углекислого газа составляет от 642 млн долей для образца MCM-22/TiO₂ (1 : 1) до 71 млн долей для образца MCM-22/TiO₂ (9 : 1) (рис. 5б). На основании этого можно заключить, что на ФКА в данных реакциях в первую очередь влияет количество

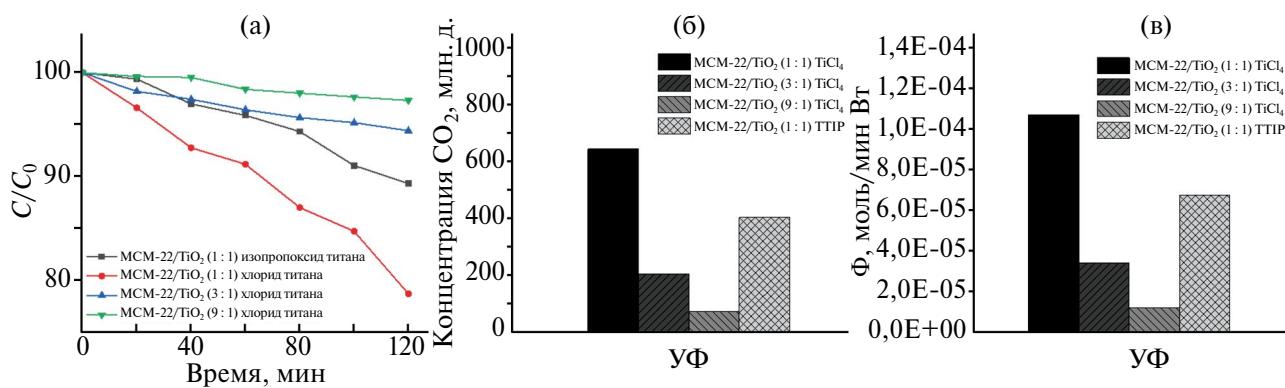


Рис. 5. Сравнение скоростей фотокатализитического разложения красителя кристаллического фиолетового в присутствии различных образцов диоксида титана при УФ-облучении: (а) скорость фотокатализитического разложения красителя кристаллического фиолетового в присутствии различных образцов диоксида титана; (б) зависимость концентрации образуемого CO₂ в реакции фотокатализитического разложения ацетона при УФ-облучении различных исследуемых фотокатализаторов; (в) эффективность фотокатализитического окисления ацетона при УФ-облучении.

диоксида титана, нежели общая площадь удельной поверхности композита, что согласуется с литературными данными [18–19]. Для выбора источника диоксида титана в реакции разложения кристаллического фиолетового были исследованы образцы MCM-22/TiO₂ (1 : 1) из хлорида и изопропоксида титана. ФКА образца из хлорида титана существенно выше (0,167%/мин против 0,091%/мин).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы была разработана новая методика получения и впервые были получены гибридные фотокатализаторы состава TiO₂-MCM-22. В качестве исходных соединений для нанесения диоксида титана были выбраны тетраизопропоксид титана(IV) и тетрахлорид титана, исследованы их физико-химические и фотокаталитические свойства. Установлено, что большей фотокаталитической активностью в реакции УФ-разложения красителя кристаллического фиолетового обладает образец MCM-22/TiO₂ (1 : 1) (0,167%/мин), а в реакции разложения ацетона активность составила 642 млн д. (выход CO₂), полученный с применением в качестве источника диоксида титана тетрахлорида титана.

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 и Е.Р. Наранов поставили цели и задачи исследования; А.А. Садовников и К.Н. Новоселова разработали методику получения и осуществили синтез фотокатализаторов, обработали данные, полученные методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. А.А. Садовников, Е.Р. Наранов и Р.А. Родригес Пинеда провели фотокаталитические эксперименты и интерпретировали результаты фотокаталитических исследований.

ИНФОРМАЦИЯ О БИОГРАФИЯХ АВТОРОВ

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>

Родригес Пинеда Рикардо Артурович, ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-2744-2242>

Новоселова Кристина Николаевна, ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-4139-1476>

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dong H., Zeng G., Tang L., Fan C., Zhang C., He X., He Y. An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures // Water Res. 2015. V. 79. P. 128–146.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.038>
2. Haghigat Mamaghani A.H., Haghigat F., Lee C.-S. Role of titanium dioxide (TiO₂) structural design/morphology in photocatalytic air purification // Appl. Catal. B: Environ. 2020. V. 269. ID118735.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118735>
3. Ao C.H., Lee S.C. Indoor air purification by photocatalyst TiO₂ immobilized on an activated carbon filter installed in an air cleaner // Chem. Eng. Sci. 2005. V. 60. № 1. P. 103–109.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2004.01.073>
4. 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 treat-

- ment // J. Photochem. Photobiol. A. 2015. V. 303–304. P. 36–43.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.01.010>
5. Sadovnikov A.A., Naranov E.R., Maksimov A.L., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. Photocatalytic activity of fluorinated titanium dioxide in ozone decomposition: 1 // Russ. J. Appl. Chem. 2022. V. 95, № 1. P. 118–125.
<https://dx.doi.org/10.1134/S1070427222010153>
 6. Rueda-Marquez J.J., Levchuk I., Fernández Ibañez P., Sillanpää M. A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters // J. Cleaner Prod. 2020. V. 258. ID120694.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120694>
 7. Shan A.Y., Mohd. Ghazi T.I., Rashid S.A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review // Appl. Catal. A: Gen. 2010. V. 389, № 1–2. P. 1–8.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.053>
 8. Lin L., Wang H., Xu P. Immobilized TiO₂-reduced graphene oxide nanocomposites on optical fibers as high performance photocatalysts for degradation of pharmaceuticals // Chem. Eng. J. 2017. V. 310. Pt. 2. P. 389–398.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.024>
 9. Tran M.L., Fu C.-C., Chiang L.-Y., Hsieh C.-T., Liu S.-H., Juang R.-S. Immobilization of TiO₂ and TiO₂-GO hybrids onto the surface of acrylic acid-grafted polymeric membranes for pollutant removal: Analysis of photocatalytic activity // J. Environ. Chem. Eng. 2020. V. 8, № 5. ID104422.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2020.104422>
 10. Gar Alalm M., Tawfik A., Ookawara S. Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ by immobilization on activated carbon for degradation of pharmaceuticals // J. Environ. Chem. Eng. 2016. V. 4, № 2. P. 1929–1937.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.023>
 11. Bahrudin N.N. Evaluation of degradation kinetic and photostability of immobilized TiO₂/activated carbon bilayer photocatalyst for phenol removal // Appl. Surf. Sci. Adv. 2022. V. 7. ID100208.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100208>
 12. Li F., Sun S., Jiang Y., Xia M., Sun M., Xue B. Photodegradation of an azo dye using immobilized nanoparticles of TiO₂ supported by natural porous mineral // J. Hazard. Mater. 2008. V. 152, № 3. P. 1037–1044.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.114>
 13. de Oliveira W.V., Morais A.Í.S., Honorio L.M.C., Trigueiro P.A., Almeida L.C., Pena Garcia R.R., Viana B.C., Furtini M.B., Silva-Filho E.C., Osajima J.A. TiO₂ Immobilized on Fibrous Clay as Strategies to Photocatalytic Activity // Mat. Res. 2020. V. 23, № 1. ID e20190463.
<https://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2019-0463>
 14. Yu J.C., Wang X., Fu X. Pore-Wall Chemistry and Photocatalytic Activity of Mesoporous Titania Molecular Sieve Films // Chem. Mater. 2004. V. 16, № 8. P. 1523–1530.
<https://dx.doi.org/10.1021/cm049955x>
 15. Younis S.A., Amdeha E., El-Salamony R.A. Enhanced removal of *p*-nitrophenol by β-Ga₂O₃-TiO₂ photocatalyst immobilized onto rice straw-based SiO₂ via factorial optimization of the synergy between adsorption and photocatalysis // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9, № 1. ID104619.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2020.104619>
 16. Wang B., Zhang G., Sun Z., Zheng S. Synthesis of natural porous minerals supported TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic performance towards Rhodamine B degradation // Powder Technol. 2014. V. 262. P. 1–8.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2014.04.050>
 17. Jansson I., Suárez S., García-García F.J., Sánchez B. Zeolite-TiO₂ hybrid composites for pollutant degradation in gas phase // Appl. Catal. B: Environ. 2015. V. 178. P. 100–107.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.022>
 18. Hu G., Yang J., Duan X., Farhood R., Yang C., Yang J., Liu W., Liu Q. Recent developments and challenges in zeolite-based composite photocatalysts for environmental applications // Chem. Eng. J. 2021. V. 417. ID129209.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2021.129209>
 19. Kovalevskiy N.S., Lyulyukin M.N., Selishchev D.S., Kozlov D.V. Analysis of air photocatalytic purification using a total hazard index: Effect of the composite TiO₂/zeolite photocatalyst // J. Hazard. Mater. 2018. V. 358. P. 302–309.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.06.035>
 20. Jiang N., Shang R., Heijman S.G.J., Rietveld L.C. High-silica zeolites for adsorption of organic micro-pollutants in water treatment: A review // Water Res. 2018. V. 144. P. 145–161.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2018.07.017>
 21. Corma A., Corell C., Pérez-Pariente J. Synthesis and characterization of the MCM-22 zeolite // Zeolites. 1995. V. 15, № 1. P. 2–8.
[https://dx.doi.org/10.1016/0144-2449\(94\)00013-I](https://dx.doi.org/10.1016/0144-2449(94)00013-I)
 22. Sadovnikov A.A., Nechaev E.G., Beliukov 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>
 23. Садовников А.А., Новоселова К.Н., Судын В.В., Наранов Е.Р. Влияние аниона аммиачного комплекса серебра на активность сформированных *in situ* Ag/TiO₂-катализаторов // Нефтехимия. 2024. Т. 64, № 5. С. 491–498.
<https://dx.doi.org/10.31857/S0028242124050077>