

УДК 546.824–31+546.57+544.526.2

## ПОЛУЧЕНИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ $\text{TiO}_2$ -МСМ-22

©2025 г. А. А. Садовников<sup>1, 2, \*</sup>, Е. Р. Наранов<sup>1</sup>, К. Н. Новоселова<sup>2</sup>,  
Р. А. Родригес Пинеда<sup>1</sup>, А. Л. Максимов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,  
Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Институт 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). Фотокаталитическая активность образцов  $\text{TiO}_2$ -МСМ-22 была протестирована в реакциях фотокаталитического разложения красителя кристаллического фиолетового и окисления ацетона. Наибольшую фотокаталитическую активность продемонстрировал образец с соотношением  $\text{TiO}_2$ -цеолит 1 : 1, полученный из тетрахлоорида 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  $\text{CO}_2$ ).

**Ключевые слова:** МСМ-22, фотокатализ, диоксид титана, наноккомпозит

**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  $\text{NO}_x$ , 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 фотокаталитической активности [4, 5]. Однако широкое применение  $\text{TiO}_2$ , 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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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 фотокаталитическая активность композита  $\text{TiO}_2$ -цеолит зависит от соотноше-

ния Si/Al в цеолите, состояния поверхности, температуры прокаливания цеолита. Так, авторы [20] заявляют, что высокая гидрофобность цеолита может способствовать фотокаталитической активности катализатора  $\text{TiO}_2$ -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 фотокаталитического восстановления углекислого газа, что также является насущной тематикой для научного сообщества. Цель данной работы — разработка метода получения композитов  $\text{TiO}_2$ -MCM-22 и исследование фотокаталитических свойств данных материалов в зависимости от прекурсора титана в реакциях фотокаталитического окисления фиолетового кристаллического и ацетона.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных соединений были использованы гексаметиленмин (99%, Aldrich), диоксид кремния (Aerosil, Aldrich), алюминат натрия (56%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 37%  $\text{Na}_2\text{O}$ , Aldrich), гидроксид натрия ( $\geq 98\%$ , Aldrich),  $\text{TiCl}_4$  ( $\geq 99,0\%$ , Aldrich),  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$  ( $\geq 99,0\%$ , Aldrich), 25% водный раствор аммиака (ч.д.а., ООО ТД «Химмед») и дистиллированная вода.

### Получение композита $\text{TiO}_2$ -MCM-22

Исходный цеолит MCM-22 получали по классической методике, описанной в работе [21]: 0,368 г  $\text{NaAlO}_2$ , 0,240 г NaOH растворили в 49,680 г воды. К полученному раствору добавили 3,044 г гексаметиленмина и 3,700 г  $\text{SiO}_2$  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  $150^\circ\text{C}$  со скоростью перемешивания 300 об/мин в течение 120 ч. После быстрого охлаждения автоклава образовавшийся осадок отделяли центрифугированием, многократно промывали водой и сушили при  $80^\circ\text{C}$  в течение 12 ч, после чего цеолит прокачивали при  $550^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Выход продукта составил 95%.

К 1 г прокаленного цеолита в виде суспензии в изопропанолу 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  $\text{SiO}_2$ :  $\text{TiO}_2$ .

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance в диапазоне  $2\theta$   $10$ – $80^\circ$  с шагом  $0,02^\circ$  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  $\theta_0$  — положение максимума пика,  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  (0,154056 нм),  $\beta_{hkl}(2\theta)$  — 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 ( $80 \text{ мм}^2$ ).

Площадь удельной поверхности образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора ASAP 2020 (Micromeritics, США). Перед анализом образцы вакуумировали 2 ч при  $250^\circ\text{C}$ . 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), оснащенный полусферическим анализатором высокого разрешения. В качестве источника излучения было выбрано излучение  $AlK_{\alpha}$  ( $h\nu = 1486,6$  эВ, 150 Вт). Давление остаточных газов в ходе измерения не превышало  $5 \times 10^{-9}$  мбар. Эффект зарядки учитывали, используя в качестве внутреннего стандарта положение линии  $C1s$  ( $E_{св} = 284,8$  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 HPRX-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  $1165\text{--}1256\text{ см}^{-1}$ , для  $CO_2$  —  $2281\text{--}2399\text{ см}^{-1}$ . Для снижения влияния атмосферного  $CO_2$  ИК-спектрометр был помещен в герметичный бокс. Эффективность фотокаталитического окисления (Ф) рассчитывали по следующей формуле:

$$\Phi \left( \text{моль мин}^{-1} \text{Вт}^{-1} \right) = \frac{C_{CO_2} \times v}{P},$$

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/TiO<sub>2</sub> (9 : 1), MCM-22/

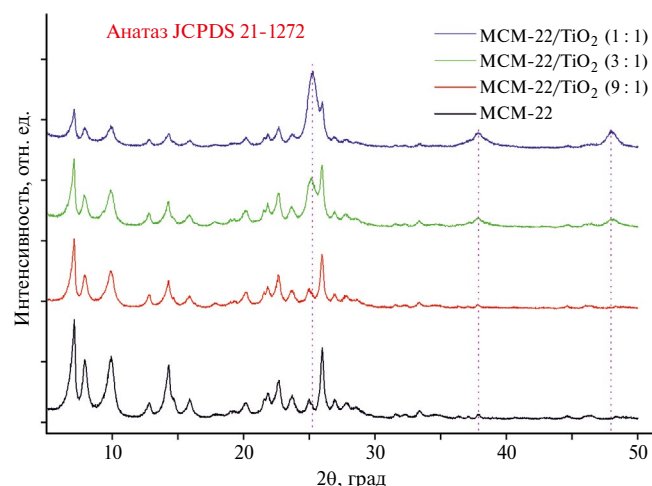


Рис. 1. Дифрактограммы образцов фотокатализаторов MCM-22/TiO<sub>2</sub> с различным соотношением MCM-22 : TiO<sub>2</sub>, полученные с применением тетрахлорида титана.



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

TiO<sub>2</sub> (3 : 1), MCM-22/TiO<sub>2</sub> (1 : 1). Так по мере роста концентрации диоксида титана в композите наблюдается увеличение интенсивности рефлексов анатаза. Для образцов MCM-22/TiO<sub>2</sub> (3 : 1) и MCM-22/TiO<sub>2</sub> (1 : 1) по рефлексу (101) удалось оценить размер кристаллитов по формуле Шеррера (табл. 1). Для образца MCM-22/TiO<sub>2</sub> (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  $\text{TiO}_2$ -MCM-22.

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	ОКР частиц $\text{TiO}_2$ , нм*	$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , мас. соотн.**	ФКА, %/мин	$C_{\text{CO}_2}$ , млн д.	$\Phi$ , моль· мин <sup>-1</sup> Вт <sup>-1</sup>
MCM-22	490	—	—	—	—	—
MCM-22/ $\text{TiO}_2$ (9 : 1) $\text{TiCl}_4$	410	—	10,2	0,018	71	$1,18 \times 10^{-5}$
MCM-22/ $\text{TiO}_2$ (3 : 1) $\text{TiCl}_4$	342	19	3,7	0,051	204	$3,39 \times 10^{-5}$
MCM-22/ $\text{TiO}_2$ (1 : 1) $\text{TiCl}_4$	251	17	1,5	0,167	642	$1,07 \times 10^{-4}$
MCM-22/ $\text{TiO}_2$ (1 : 1) TTIP	215	20	1,7	0,091	402	$6,70 \times 10^{-4}$

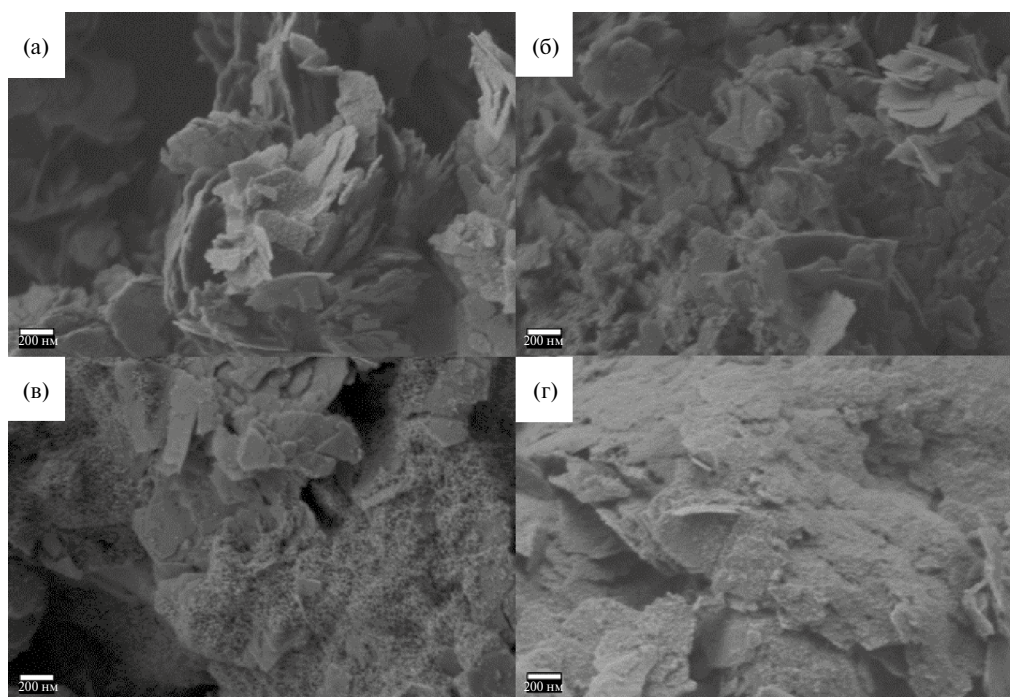
\* Определено с помощью формулы Шеррера.

\*\* По данным рентгеноспектрального микроанализа.

На рис. 3а–г показаны изображения растровой электронной микроскопии фотокатализаторов, полученных по разработанной методике из хлорида титана и изопропоксида титана. На изображениях можно заметить, что при соотношении цеолит :  $\text{TiO}_2 = 9 : 1$  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 MCM-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 соотношения  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , полученные с помощью метода РСМА. В случае образца MCM-22/ $\text{TiO}_2$  (1 : 1) было обнаружено что фактическое соотношение цеолита к диоксиду титана выше теоретического,



**Рис. 3.** РЭМ-изображения образцов катализаторов: (а) MCM-22/ $\text{TiO}_2$  (9 : 1), (б) MCM-22/ $\text{TiO}_2$  (3 : 1), (в) MCM-22/ $\text{TiO}_2$  (1 : 1) из тетрахлорида титана, (г) MCM-22/ $\text{TiO}_2$  (1 : 1) из изопропоксида титана при увеличении 100000 х.

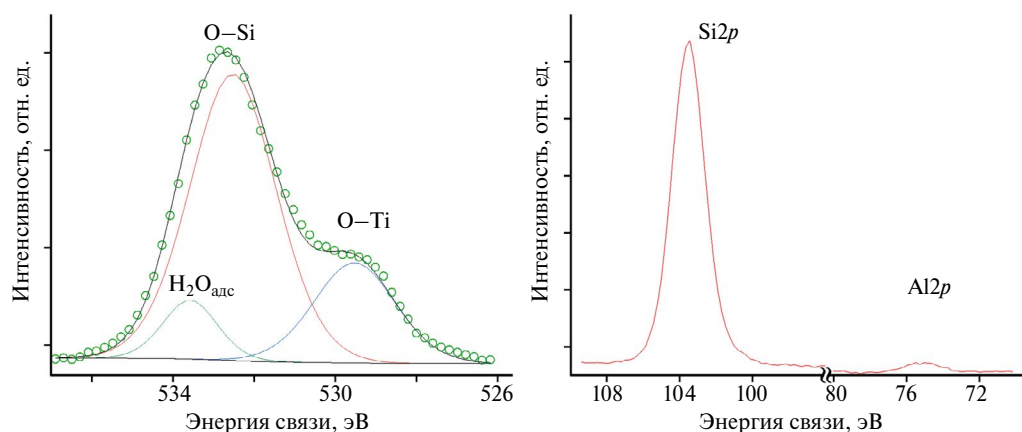


Рис. 4. РФЭ-спектры O1s, Si2p, Al2p образца MCM-22/TiO<sub>2</sub> (3 : 1).

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 H<sub>2</sub>O<sub>адс</sub> – 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/TiO<sub>2</sub> (1 : 1) до 71 млн долей для образца MCM-22/TiO<sub>2</sub> (9 : 1) (рис. 5б). На основании этого можно заключить, что на ФКА в данных реакциях в первую очередь влияет количество

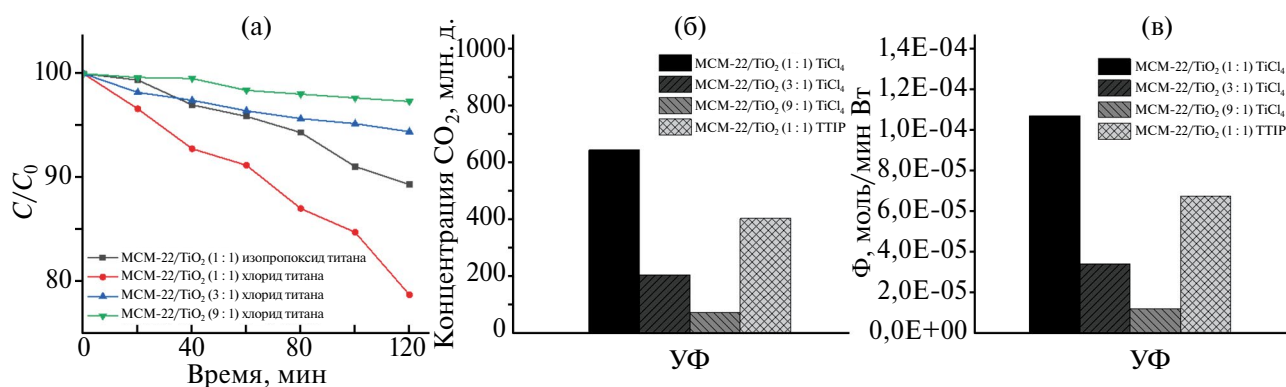


Рис. 5. Сравнение скоростей фотокаталитического разложения красителя кристаллического фиолетового в присутствии различных образцов диоксида титана при УФ-облучении: (а) скорость фотокаталитического разложения красителя кристаллического фиолетового в присутствии различных образцов диоксида титана; (б) зависимость концентрации образуемого CO<sub>2</sub> в реакции фотокаталитического разложения ацетона при УФ-облучении различных исследуемых фотокатализаторов; (в) эффективность фотокаталитического 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 МСМ-22/ $\text{TiO}_2$  (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  $\text{TiO}_2$ -МСМ-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 МСМ-22/ $\text{TiO}_2$  (1 : 1) (0,167%/мин), а в реакции разложения ацетона активность составила 642 млн д. (выход  $\text{CO}_2$ ), 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» ИХХС 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 Пинедра провели фотокаталитические эксперименты и интерпретировали результаты фотокаталитических 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>

Родригес Пинедра 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  $\text{TiO}_2$ -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. Haghighat Mamaghani A.H., Haghighat F., Lee C.-S. Role of titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) 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  $\text{TiO}_2$  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.* Immobilization 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 TiO<sub>2</sub>-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 TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>/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 TiO<sub>2</sub> 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., Honório 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.* TiO<sub>2</sub> 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-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> photocatalyst immobilized onto rice straw-based SiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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., Garcia-Garcia F.J., Sánchez B.* Zeolite–TiO<sub>2</sub> 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., Farnood 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 TiO<sub>2</sub>/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., 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>
  23. *Садовников А.А., Новоселова К.Н., Судьин В.В., Наранов Е.П.* Влияние аниона аммиачного комплекса серебра на активность сформированных *in situ* Ag/TiO<sub>2</sub>-катализаторов // Нефтехимия. 2024. Т. 64, № 5. С. 491–498.  
<https://dx.doi.org/10.31857/S0028242124050077>