

**Ю.О. Швадчина, М.К. Черепивская, В.Ф. Вакуленко,  
А.Н. Сова, И.В. Столярова, Р.В. Приходько**

**ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ  
АКТИВНОСТИ ДИОКСИДА ТИТАНА,  
ДОПИРОВАННОГО СЕРОЙ**

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского  
НАН Украины, г. Киев  
vakulvera@ukr.net

*Проведено сравнение активности  $TiO_2$ , допированного серой ( $S-TiO_2$ ), и чистого  $TiO_2$ , синтезированных золь-гель методом, с  $TiO_2$  Degussa P-25 в процессе фотокаталитического окисления кислородом воздуха водных растворов фульвокислот, гуминовой и пикриновой кислот при двух режимах облучения лампой СВД-120 ( $\lambda > 200$  или  $\lambda > 320$  нм). Показано, что при окислении фульвокислот и гуминовой кислоты активность  $S-TiO_2$  существенно выше активности чистого  $TiO_2$  при обоих режимах облучения, однако в условиях эксперимента данные образцы были малоэффективными при окислении пикриновой кислоты.*

**Ключевые слова:** гуминовая кислота, диоксид титана, кислород, окисление, пикриновая кислота, фотокатализ, фульвокислоты.

**Введение.** В последнее время для эффективной деструкции органических и неорганических примесей воды широко исследуются гетерогенные фотокатализаторы на основе диоксида титана [1]. Химически стабильный, нетоксический, недорогой и доступный диоксид титана имеет широкую полосу поглощения света, но лишь в области ультрафиолетового (УФ) излучения ( $200 < \lambda < 380$  нм). Использование энергии солнечного света позволило бы существенно улучшить экономические показатели фотокаталитического метода очистки воды. Однако энергия солнечного излучения в УФ-диапазоне ( $\lambda > 290$  нм) у поверхности Земли составляет всего ~ 4%. Поэтому разработка способов синтеза новых фотокатализаторов на основе диоксида титана со сдвинутым в видимую область спектральным откликом является

актуальной задачей. Один из способов ее решения – это допирование  $\text{TiO}_2$  переходными металлами [2] или неметаллами [3, 4].

Допирование диоксида титана серой значительно повышает его фотокаталитическую активность, заметно сужает ширину запрещенной зоны  $\text{TiO}_2$  и сдвигает спектральный отклик  $\text{TiO}_2$  в видимую область (до 500 – 550 нм) [4 – 7]. Физико-химические свойства и активность допированных фотокатализаторов зависят от фазового состава  $\text{TiO}_2$ , удельной поверхности, содержания и валентного состояния атомов S ( $\text{S}^{4+}$  или  $\text{S}^{6+}$ ), pH среды [6, 7].

Цель данной работы – синтез S- $\text{TiO}_2$  и сравнение его фотокаталитической активности с активностью  $\text{TiO}_2$ , синтезированного по аналогичной методике, и коммерческого  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25 при фотокаталитическом окислении кислородом воздуха водных растворов органических веществ различной природы.

**Методика эксперимента.** Образец диоксида титана, допированный серой (S- $\text{TiO}_2$ ), получен гидролизом тетраизопророксида титана в присутствии серосодержащего прекурсора (тиомочевина) по методике, аналогичной [5], с последующим прокаливанием твердого осадка при 773 К в течение двух часов со скоростью нагрева 3К в одну минуту. Образец сравнения ( $\text{TiO}_2$ ) синтезирован по аналогичной методике без добавления тиомочевины.

Кристаллическое строение и фазовый состав синтезированных катализаторов исследовали с помощью рентгеновских дифрактограмм, полученных на дифрактометре ДРОН 3М ( $\text{CoK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0,179026$  нм) в диапазоне углов Брэгга ( $2\Theta$ ) 20 – 80°. Массовую долю фаз анатаза и рутила определяли исходя из интегральных интенсивностей характеристических базальных отражений (101) и (110) с использованием компьютерной программы Match (Crystal Impact GbR). Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) фотокатализаторов регистрировали на спектрофотометре Shimadzu 2405 (Япония) с интегрированной сферой ISR-2200, используя в качестве стандарта  $\text{BaSO}_4$ . Удельную поверхность фотокатализаторов ( $S_{\text{БЭТ}}$ ) рассчитывали по изотермам адсорбции – десорбции азота, которые измеряли при 77К на вакуумной установке Micromeritics ASAP 2010 (США).

В качестве объектов исследования использовали природные органические вещества (ПОВ) – образец фульвокислот (ФК), выделенных из воды р. Днепр (элементный состав (%): С – 36,8, Н – 3,9, N – 1,2, S – 1,9), и гуминовую кислоту (ГК) фирмы "Fluka" (элементный состав (%):

C – 46,63, H – 4,3, N – 0,72, зольность ~ 20). Представителем устойчивых к химическому и биохимическому окислению примесей сточных вод был выбран 2,4,6-тринитрофенол, известный как пикриновая кислота (ПК) [8].

Таблица 1. Характеристика рабочих растворов речных фульвокислот, гуминовой кислоты фирмы "Fluka" и пикриновой кислоты

Вещество	Концентрация, мг/дм <sup>3</sup>	Цветность, град	$A_{254}$ , см <sup>-1</sup>	ООУ, мг/дм <sup>3</sup>	pH
ФК	60	74	0,70	18,2	5,5
ГК	55	287	1,47	20,2	6,8
ПК	57,3	2025	2,33	20,6	3,6
	22,9	810	0,93	7,8	4,0

Фотокаталитическое окисление растворов ФК, ГК и ПК (табл. 1) в присутствии TiO<sub>2</sub> проводили при 18 – 20°C в открытом реакторе кислородом, самопроизвольно растворяющимся из атмосферы, при перемешивании магнитной мешалкой. УФ-облучение суспензии ( $V = 70$  см<sup>3</sup>, толщина слоя ( $l$ ) = 1 см) осуществляли сверху с помощью ртутно-кварцевой лампы высокого давления СВД-120, закрепленной на расстоянии 24 см от поверхности раствора. Облучение проводили как полным спектральным излучением лампы СВД-120 ( $\lambda > 200$  нм), так и фильтрованным светом ( $\lambda > 320$  нм) с целью имитации облучения солнечным светом. Суммарная освещенность поверхности раствора составляла 5,38 мВт/см<sup>2</sup> ( $\lambda > 200$  нм). Плотность мощности УФ-излучения ( $I_{\text{УФ}}$ ) – соответственно 3,05 ( $\lambda = 200 - 400$  нм) и 1,08 мВт/см<sup>2</sup> ( $\lambda = 320 - 400$  нм). Концентрация TiO<sub>2</sub> составляла 1,0 г/дм<sup>3</sup>, продолжительность окисления – 0,5 – 1,5 ч. Катализатор отделяли от растворов исследуемых соединений центрифугированием (8000 об/мин).

Степень первичной деструкции ГК и ФК оценивали по изменению цветности растворов ( $A_{364}$ ) и оптической плотности в УФ-области ( $A_{254}$ ). Изменение концентрации ПК контролировали спектрофотометрическим методом (по  $A_{355}$ ). Степень глубокой деструкции (минерализации) исследуемых веществ оценивали по изменению концентрации общего органического углерода (ООУ). Спектры поглощения растворов ГК,

ФК и ПК регистрировали с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-2450. Концентрацию ООУ определяли анализатором Shimadzu TOC-V<sub>CSN</sub>.

**Результаты и их обсуждение.** Рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов катализаторов (рис. 1) содержат базальные отражения (101), (004), (200), (105), (211) и (204), характерные для TiO<sub>2</sub> кристаллической модификации анатаза. Кроме того, на дифрактограмме присутствуют слабые рефлексы, относящиеся к модификации рутила (110) и (101). Введение серы в структуру диоксида титана приводит к снижению степени кристалличности материала (наблюдается характерное уширение базальных отражений), что, вероятно, связано с локальным разрушением кристаллической решетки [5]. Средний размер кристаллитов S-TiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>, определенный по формуле Шеррера [9], составил соответственно 10 и 19 нм. Используемый образец TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 содержит 81% анатаза, 19% рутила;  $S_{\text{БЕТ}}$  – 56 м<sup>2</sup>/г; размер частиц – 30 нм. Значительное отличие удельной поверхности TiO<sub>2</sub> ( $S_{\text{БЕТ}} = 3,7$  м<sup>2</sup>/г) от S-TiO<sub>2</sub> ( $S_{\text{БЕТ}} = 66,4$  м<sup>2</sup>/г) можно объяснить увеличением поверхности при разрушении комплекса (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS с Ti(IV) во время прокаливании ксерогеля. Наличие этого комплекса подтверждается появлением желтой окраски в результате гелеобразования и сушки допированного образца [5].

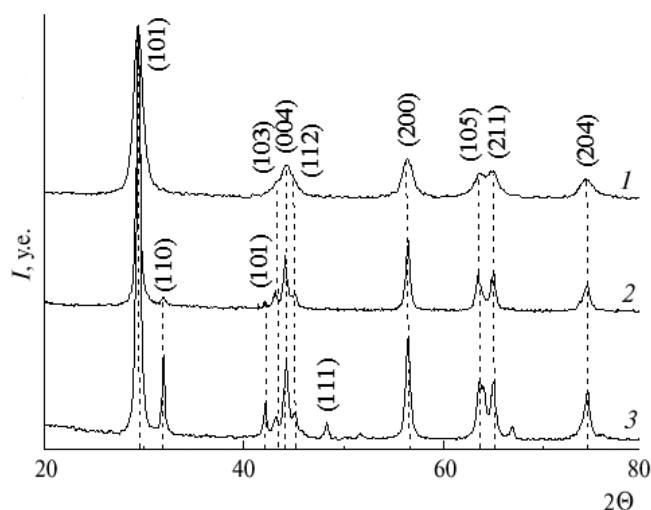


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы катализаторов: S-TiO<sub>2</sub> (1), TiO<sub>2</sub> (2) и TiO<sub>2</sub> P-25 (3). I – интенсивность.

На рис. 2 представлены электронные спектры диффузного отражения синтезированных образцов и  $\text{TiO}_2$  P-25, преобразованные в соответствии с функцией Кубелки-Мунка [9]. ЭСДО синтезированного образца  $\text{S-TiO}_2$  характеризуется смещением полосы поглощения в видимую область относительно спектра недопированного  $\text{TiO}_2$  и сужением запрещенной зоны до 2,85 эВ. Увеличение интенсивности фундаментальной полосы  $\text{S-TiO}_2$  может быть вызвано дополнительной абсорбцией излучения атомами серы. Отличие энергий запрещенных зон синтезированного  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  P-25 (соответственно 3,0 и 3,22 эВ) связано с наличием фазы рутила во втором образце.

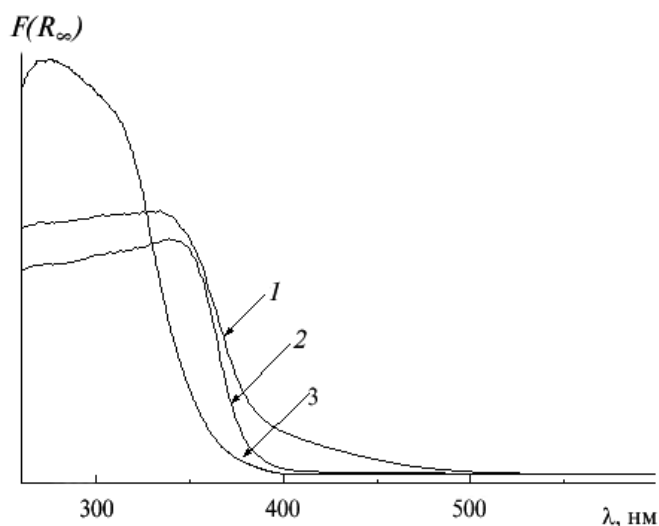


Рис. 2. Электронные спектры диффузного отражения:  $\text{S-TiO}_2$  (1),  $\text{TiO}_2$  (2) и  $\text{TiO}_2$  P-25 (3).

Количества ФК и ГК (в расчете на ООУ), адсорбированных на  $\text{S-TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  P-25, отличались незначительно (табл. 2). Третий образец ( $\text{TiO}_2$ ) адсорбировал значительно меньшее количество указанных ПОВ, очевидно, из-за существенно меньшей удельной поверхности. ПК слабо сорбировалась на всех трех образцах  $\text{TiO}_2$  ( $\leq 3\%$  за 1,5 ч), несмотря на меньшее по сравнению с ГК или ФК значение рН растворов (см. табл. 1), способствующее адсорбции диссоциированной формы субстрата ( $\text{p}K_a$  ПК – 0,8 [8]) на положительно заряженных в кислой среде частицах  $\text{TiO}_2$ .

В условиях эксперимента все три вещества были устойчивыми к воздействию УФ-излучения: степень первичной их деструкции при

облучении полным спектром излучения лампы СВД-120 ( $\lambda > 200$  нм) составляла 1 – 8% за 1,5 ч.

В процессе фотокаталитического ( $O_2/TiO_2/УФ$ ) окисления ПОВ активность образца, допированного серой, значительно превышала активность чистого  $TiO_2$ , синтезированного по аналогичной методике, при обоих режимах облучения (т.е. при  $\lambda > 200$  или  $\lambda > 320$  нм). В частности, при облучении полным спектром излучения лампы СВД-120 ( $\lambda > 200$  нм) степени обесцвечивания раствора ФК и его деструкции по ООУ в присутствии 1 г/дм<sup>3</sup> S- $TiO_2$  (соответственно 94 и 55% за 1,5 ч) были соответственно в 1,4 и 2,5 раза выше, чем при использовании чистого  $TiO_2$  (рис. 3, а, б). При имитации облучения солнечным светом ( $\lambda > 320$  нм) степени первичной деструкции и минерализации ФК на образце S- $TiO_2$  превышали аналогичные показатели на чистом  $TiO_2$  соответственно в 3,9 и 2,9 раза (см. рис. 3).

Таблица 2. Степень адсорбции исследуемых веществ на разных образцах фотокатализатора

Образец	Степень адсорбции субстрата по ООУ, %		
	ФК	ГК	ПК (0,1 – 0,25 мМ)
$TiO_2$	15	20	$\leq 3$
S- $TiO_2$	29	25	3
$TiO_2$ P-25	28	34	$\leq 1$

Примечание. Концентрация  $TiO_2$  – 1 г/дм<sup>3</sup>; продолжительность адсорбции – 1,5 ч.

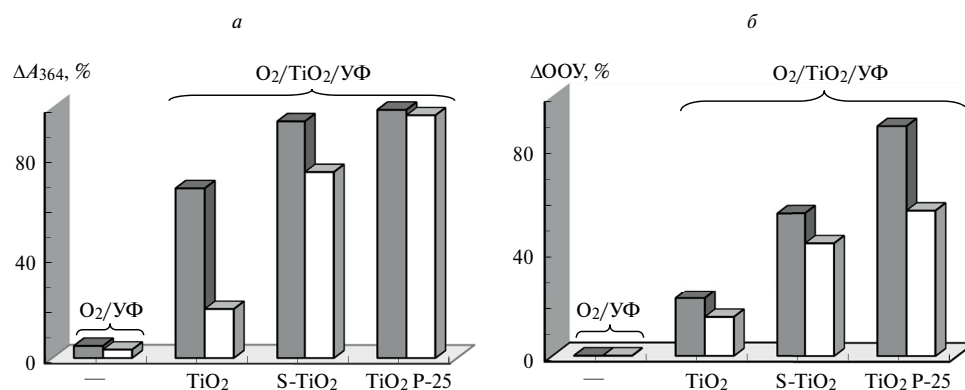


Рис. 3. Сравнение степени фотолитической и фотокаталитической деструкции фульвокислот за 1,5 ч по  $A_{364}$  (а) и ООУ (б) на разных образцах  $TiO_2$  при  $\lambda > 200$  (■) и  $\lambda > 320$  нм (□).

В процессе фотокаталитической деструкции ГК активность образцов S-TiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> при первом режиме облучения ( $\lambda > 200$  нм) отличалась незначительно (рис. 4). Однако при втором режиме облучения ( $\lambda > 320$  нм) степени первичной деструкции и минерализации ГК на образце S-TiO<sub>2</sub> были соответственно в ~ 3 и 1,7 раза выше, чем на чистом TiO<sub>2</sub> (см. рис. 4, а, б). Меньшая степень деструкции ГК по сравнению с ФК при идентичных условиях фотокаталитического окисления обусловлена, по-видимому, более сложным строением и более высокой молекулярной массой ГК.

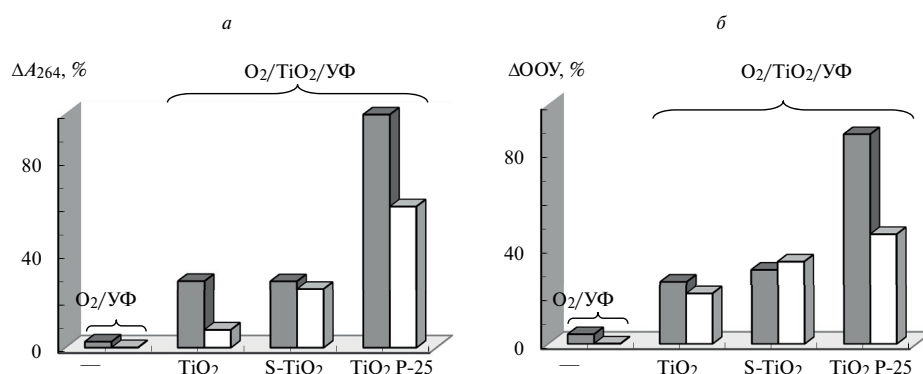


Рис. 4. Сравнение степени фотолитической и фотокаталитической деструкции гуминовой кислоты "Fluka" за 1,5 ч по  $A_{254}$  (а) и ООУ (б) на разных образцах TiO<sub>2</sub> при  $\lambda > 200$  (■) и  $\lambda > 320$  нм (□).

Фотокаталитическое окисление раствора ПК при  $C_0 = 0,25$  ммоль/дм<sup>3</sup> на образцах S-TiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> происходило значительно медленнее, чем деструкция ФК и ГК. При первом режиме облучения раствора ПК ( $C_0 = 0,25$  ммоль/дм<sup>3</sup>) в присутствии обоих синтезированных фотокатализаторов ее концентрация снижалась на 17 – 18% за 1,5 ч (табл. 3), а при втором режиме облучения – практически не изменялась. Степень минерализации ПК на образце S-TiO<sub>2</sub> не превышала 15% по ООУ и при обоих режимах облучения была лишь на 3 – 4% выше, чем на чистом TiO<sub>2</sub> (см. табл. 3). Поскольку оптическая плотность указанного раствора ПК значительно превышала таковую растворов ФК и ГК (см. табл. 1), возможно, что лишь незначительная доля УФ-излучения достигала поверхности фотокатализатора.

Действительно, в процессе фотокаталитического окисления разбавленного раствора ПК ( $C_0 = 0,1$  ммоль/дм<sup>3</sup>), при первом режиме облучения, степень первичной ее деструкции ( $\Delta C_{ПК}$ ) повышалась до 53% за 1,5 ч для обоих образцов (S-TiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>), а степень минерализации ПК на



S-TiO<sub>2</sub> возрастала до 24% за 1,5 ч и в два раза превышала таковую на другом образце (см. табл. 3). Однако при втором режиме облучения указанного раствора ПК синтезированные образцы были малоэффективны.

Наиболее высокую среди изученных фотокатализаторов и практически равную степень фотокаталитической деструкции кислородом воздуха трех исследованных органических веществ (ФК, ГК и ПК) при начальной их концентрации 18 – 20 мг/дм<sup>3</sup> по ООУ обеспечивал стандартный TiO<sub>2</sub> P-25 (см. рис. 3, 4; табл. 3). При первом режиме облучения ( $\lambda > 200$  нм) степени обесцвечивания растворов ФК, ГК и ПК, деструкции их ароматической структуры и минерализации на TiO<sub>2</sub> P-25 составляли соответственно 99 – 100; 96 – 100 и 87 – 89% за 1,5 ч. Однако при втором режиме облучения ( $\lambda > 320$  нм) степень минерализации ФК и ГК на TiO<sub>2</sub> P-25 снижалась в 1,6 – 1,9 раза, а степень минерализации ПК – в 1,5 – 2,9 раза (см. рис. 3, 4; табл. 3). Фотокаталитическое окисление разбавленного раствора ПК ( $C_0 = 0,1$  ммоль/дм<sup>3</sup>) на TiO<sub>2</sub> P-25 обеспечивало максимальную степень ее деструкции – 94 и 62% по ООУ за 1,5 ч соответственно при первом и втором режиме облучения (см. табл. 3).

Таблица 3. Степень фотокаталитической (O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/УФ) деструкции пикриновой кислоты

C <sub>ПК</sub> , ммоль/дм <sup>3</sup>	Режим облучения, нм	Образец	Степень деструкции (%) по	
			C <sub>ПК</sub> (по A <sub>355</sub> )	ООУ
0,1	$\lambda > 200$	TiO <sub>2</sub> P-25	100	94
		S-TiO <sub>2</sub>	53	24
		TiO <sub>2</sub>	53	12
	$\lambda > 320$	TiO <sub>2</sub> P-25	99	62
		S-TiO <sub>2</sub>	5	9
		TiO <sub>2</sub>	4	6
0,25	$\lambda > 200$	TiO <sub>2</sub> P-25	99	87
		S-TiO <sub>2</sub>	18	15
		TiO <sub>2</sub>	17	11
	$\lambda > 320$	TiO <sub>2</sub> P-25	42	30
		S-TiO <sub>2</sub>	1	10
		TiO <sub>2</sub>	1	7

Примечание. Продолжительность окисления – 1,5 ч.



Очевидно, параметры фотокаталитического окисления, выбранные в данном исследовании с учетом активности стандартного  $\text{TiO}_2$  P-25 для ПОВ, не являются оптимальными для деструкции трудно-окисляемых соединений типа ПК на синтезированных образцах и требуют дополнительных уточнений. Согласно [8] скорость первичной деструкции ПК на двухфазном  $\text{TiO}_2$  P-25 была в 1,5 раза выше, чем на  $\text{TiO}_2$  Millennium PC500 (~100% анатаза) с более высокой удельной поверхностью ( $S_{\text{БЭТ}} = 320 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Однако эффективная фотокаталитическая деструкция ПК ( $C_0 = 0,2 \text{ ммоль}/\text{дм}^3$ ) на образце  $\text{TiO}_2$  TP-2 (~100% анатаза,  $S_{\text{БЭТ}} = 17,3 \text{ м}^2/\text{г}$ ) была возможна при более интенсивном облучении ( $I_{\text{УФ}} = 18 \text{ мВт}/\text{см}^2$  при  $\lambda = 330 - 390 \text{ нм}$ ) [10] по сравнению с нашим экспериментом ( $I_{\text{УФ}} = 1,08 \text{ мВт}/\text{см}^2$  при  $\lambda = 320 - 400 \text{ нм}$ ). В этих условиях практически полная первичная деструкция и минерализация ПК достигались в течение соответственно 1,5 и 3 ч.

Из полученных данных следует, что при облучении светом, близким по спектру к солнечному ( $\lambda > 320 \text{ нм}$ ), активность синтезированного образца S- $\text{TiO}_2$  приближается к таковой стандартного  $\text{TiO}_2$  P-25 при фотокаталитическом окислении ПОВ. В частности, при таком режиме облучения степень фотокаталитической минерализации ФК и ГК на образце S- $\text{TiO}_2$  была лишь на 11 – 13% ниже, чем на  $\text{TiO}_2$  P-25 (см. рис. 3, б, 4, б).

**Выводы.** Таким образом, выбранные прекурсоры, методика синтеза фотокатализаторов и последующая термическая обработка позволили получить диоксид титана, допированный серой, с заданными структурными и физико-химическими свойствами.

Образец  $\text{TiO}_2$ , допированный серой (S- $\text{TiO}_2$ ), обеспечивал более высокую степень деструкции ФК и ГК по сравнению с чистым  $\text{TiO}_2$  при облучении как полным спектром излучения лампы СВД-120 ( $\lambda > 200 \text{ нм}$ ), так и фильтрованным светом, близким по спектру к солнечному ( $\lambda > 320 \text{ нм}$ ). Степень фотокаталитической минерализации ФК и ГК на образце S- $\text{TiO}_2$  (соответственно 43 – 55 и 31 – 35% за 1,5 ч) превышала таковую на чистом  $\text{TiO}_2$  соответственно в 2,5 – 2,9 и 1,2 – 1,7 раза, в зависимости от режима облучения.

При облучении светом с  $\lambda > 320 \text{ нм}$  активность образца S- $\text{TiO}_2$  приближалась к активности стандартного  $\text{TiO}_2$  P-25 при фотокаталитическом окислении гуминовых и фульвокислот, что подтверждает его перспективность для фотокаталитической очистки воды от ПОВ при облучении солнечным светом.

Фотокаталитическая деструкция ПК кислородом воздуха на синтезированных образцах (S-TiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>) протекала значительно медленнее по сравнению с деструкцией ФК и ГК. Максимальные степени первичной деструкции и минерализации ПК на образце S-TiO<sub>2</sub> при первом режиме облучения ( $\lambda > 200$  нм) ее разбавленного раствора ( $C_{ПК} = 0,1$  ммоль/дм<sup>3</sup>) составляли соответственно 53 и 24% за 1,5 ч. Степень минерализации ПК на чистом TiO<sub>2</sub> была в два раза ниже. Однако в условиях эксперимента оба образца являлись малоэффективными в отношении ПК при втором режиме облучения ( $\lambda > 320$  нм).

**Резюме.** Проведено порівняння активності TiO<sub>2</sub>, допованого сіркою (S-TiO<sub>2</sub>), і чистого TiO<sub>2</sub>, синтезованих золь-гель методом, з TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 у процесі фотокаталітичного окиснення киснем повітря водних розчинів фульвокислот, гумінової і пікринової кислот при двох режимах опромінення лампою СВД-120 ( $\lambda > 200$  чи  $\lambda > 320$  нм). Показано, що при окисненні фульвокислот і гумінової кислоти активність S-TiO<sub>2</sub> істотно перевищувала активність чистого TiO<sub>2</sub> при обох режимах опромінення, однак в умовах експерименту обидва зразки були малоефективними при окисненні пікринової кислоти.

*Yu.O. Shvadchina, M.K. Cherepivskaya, V.F. Vakulenko, A.N. Sova,  
I.V. Stolyarova, R.V. Prihodko*

## **STUDY OF THE PROPERTIES AND THE CATALYTIC ACTIVITY OF TITANIUM DIOXIDE DOPED WITH SULFUR**

### **Summary**

The activity of titanium dioxide doped with sulphur (S-TiO<sub>2</sub>) and pure TiO<sub>2</sub>, both synthesized by sol-gel method, was compared with TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 during the photocatalytic oxidation of aqueous solutions of fulvic, humic and picric acids by air oxygen under two regimes of irradiation by a lamp SVD-120 ( $\lambda > 200$  or  $\lambda > 320$  nm). It was shown that activity of S-TiO<sub>2</sub> during the oxidation of fulvic and humic acids significantly exceeded that of pure TiO<sub>2</sub> at both regimes of irradiation, but both samples were ineffective for oxidation of picric acid under experimental conditions.

### Список использованной литературы

- [1] *Chong M.N., Jin B., Chow C.W.K., Saint C.* // *Water Res.* – 2010. – **44**, N 10. – P. 2997 – 3027.
- [2] *Rauf M.A., Meetani M.A., Hisaindee S.* // *Desalination.* – 2011. – **276**. – P. 13 – 27.
- [3] *Ananpattarachai J., Kajitvichyanukul P., Seraphin S.* // *J. Hazard. Materials.* – 2009. – **168**. – P. 253 – 261.
- [4] *Hamal D.B., Klabunde K.J.* // *J. Colloid and Interface Sci.* – 2007. – **311**, N 2. – P. 514 – 522.
- [5] *Ohno T., Akiyoshi M., Umebayashi T. et al.* // *Appl. Catal., A.* – 2004. – **265**. – P. 115 – 121.
- [6] *Hamadani M., Reisi-Vanani A., Majedi A.* // *Mater. Chem. and Phys.* – 2009. – **116**. – P. 376 – 382.
- [7] *Klauson D., Portjanskaja E., Budarnaja O. et al.* // *Catal. Communic.* – 2010. – **11**, N 8. – P. 715 – 720.
- [8] *Lachheb H., Houas A., Herrmann J.-M.* // *Int. J. Photoenergy.* – 2008. – Article ID 497895. – P. 1 – 9.
- [9] *Streethawong T., Suzuki Y., Yoshikawa S.* // *J. Solid State Chem.* – 2005. – **178**. – P. 329 – 338.
- [10] *Tanaka K., Luesaiwong W., Hisanaga T.* // *J. Molecul. Catal., A.* – 1997. – **122**. – P. 67 – 74.

Поступила в редакцию 11.07.2014 г.