

РОЛЬ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ В ФОРМИРОВАНИИ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$

Н. Е. БОБОРИКО¹⁾, Д. В. СВИРИДОВ¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Композиты $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ с содержанием оксида железа 1–50 мол. % были синтезированы золь-гель методом. С использованием методов рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и ИК-спектроскопии установлен характер изменения структуры композита в зависимости от мольного соотношения оксидов и температуры прогрева. На основе синтезированных оксидных материалов сформированы полупроводниковые химические газовые сенсоры. Показана возможность низкотемпературного детектирования паров этилового спирта при потребляемой мощности сенсора 20 мВт. Выявлены корреляции между газочувствительными свойствами композитов в отношении паров этилового спирта и структурными характеристиками композитов: наибольшая величина выходного сигнала сенсора достигается для оксидного материала $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ с содержанием оксида железа 50 мол. %, прогретого при температуре не выше 400 °С, характеризующегося присутствием в композите двух оксидных фаз – анатаза и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а также наличием у оксидного материала развитой поверхности.

Ключевые слова: оксидный композит; полупроводниковый химический газовый сенсор; диоксид титана; оксид железа(III).

Благодарность. Работа выполнена при частичной поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X15-078).

THE ROLE OF STRUCTURAL FACTORS IN THE FORMATION OF GAS SENSING PROPERTIES OF $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ NANOCOMPOSITES

N. Y. BABARYKA^a, D. V. SVIRIDOV^a

^aBelarusian State University, Niezaliežnasci Avenue, 4, 220030, Minsk, Belarus

Corresponding author: N. Y. Babaryka (boboriko@bsu.by)

$\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ composites with iron oxide content in the range of 1–50 mol. % were synthesized by sol-gel method. By means of X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy and IR spectroscopy the dependence of composite structure on the oxide molar ratio and annealing temperature was established. With the use of the synthesized oxide materials semiconductor gas sensors were fabricated. The possibility of low temperature detection of ethanol vapor with sensor

Образец цитирования:

Боборико Н. Е., Свиридов Д. В. Роль структурных факторов в формировании газочувствительных свойств нанокompозитов $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 2. С. 14–20.

For citation:

Babaryka N. Y., Sviridov D. V. The role of structural factors in the formation of gas sensing properties of $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposites. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 2. P. 14–20 (in Russ.).

Авторы:

Наталья Евгеньевна Боборико – кандидат химических наук; доцент кафедры неорганической химии химического факультета.

Дмитрий Вадимович Свиридов – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук; декан химического факультета.

Authors:

Natallia Babaryka, PhD (chemistry); associate professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

boboriko@bsu.by

Dmitriy Sviridov, corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry); dean of the faculty of chemistry.

sviridov@bsu.by

at power consumption of 20 mW was shown. Correlation between the gas sensing activity of the composites towards ethanol vapor and structural characteristics of the composites was revealed. The highest output signal value has been attained for $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ composite with 50 mol. % content of iron oxide heated below 400 °C. This material consists of two oxide phases (anatase and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and possesses a developed surface.

Key words: oxide composite; chemical gas sensor; titanium dioxide; iron(III) oxide.

Acknowledgements. The work was partially supported by Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant number X15-078).

Введение

Полупроводниковые химические сенсоры находят широкое применение для детектирования низких концентраций горючих и взрывоопасных газов (метан, водород, этиловый спирт, кислород и др.) в целях контроля состояния окружающей среды, обеспечения безопасности промышленных производств, санитарных и жилых зон. Основные характеристики сенсора, такие как чувствительность и селективность, определяются материалом газочувствительного слоя (его химическим и фазовым составом), а также зависят от свойств всех составляющих элементов сенсора – материала подложки, материала и геометрии нагревателя и измерительных электродов, конструкции сенсора. При этом к ключевым факторам относятся термическая устойчивость газочувствительного материала и его высокая каталитическая активность в реакциях окисления молекул детектируемого газа. С этой точки зрения композиции $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, в которых диоксид титана обеспечивает высокую термическую стабильность материала [1–3], а оксид железа является эффективным катализатором многих реакций окисления [2–6], могут рассматриваться как перспективные газочувствительные материалы.

Цель настоящей работы – установить характер зависимости газочувствительных свойств композитов $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ от их состава и структурных характеристик.

Методика эксперимента

Золь гидрата диоксида титана был синтезирован с использованием в качестве прекурсора тетрахлорида титана в соляной кислоте и водного раствора аммиака в качестве осадителя [7]. Синтез Fe_2O_3 проводился через стадию образования магнетита Fe_3O_4 как промежуточного продукта, поскольку при этом создаются условия для получения оксида железа(III) в высокодисперсном состоянии [4; 8]. Дальнейший прогрев полученного таким образом оксида на воздухе приводит к окислению Fe(II) до Fe(III) с образованием оксида железа(III), а сохраняющиеся при этом в незначительном количестве валентно- и координационно-ненасыщенные центры Fe(II) увеличивают каталитическую и газочувствительную активность материала. Для получения золя Fe_3O_4 использовали смесь 10 % растворов FeSO_4 и FeCl_3 , осадителем служил водный раствор аммиака. Для получения композитов $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ с заданным соотношением оксидов синтезированные золи смешивались в расчетном количестве, после чего подвергались ультразвуковому диспергированию. Синтезированные композиты высушивались при 80 °C на воздухе в течение 8 ч, затем прогревались при температуре 400–600 °C. Исследование структурных характеристик композитов $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ проводилось методами рентгенофазового анализа (дифрактометр HZG-4M, Германия, CoK_α -излучение), ИК-спектроскопии (спектрометр SPECORD-75IR, Германия), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (микроскоп LEO-1420, Германия).

Газочувствительные свойства композитов $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ исследовались в газовой среде, содержащей пары этилового спирта (5 об. %). На основе указанных композитов $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ были сформированы химические газовые сенсоры путем нанесения синтезированных золь на электроды из сплава Au – Ni в форме диска диаметром 1 мм и толщиной 0,5 мм с последующей термообработкой. Выходной сигнал сенсоров (ΔU) контролировался по изменению напряжения на сенсоре при наличии в воздушной среде детектируемого газа и рассчитывался следующим образом:

$$\Delta U = U_{\text{возд}} - U_{\text{газ}},$$

где ΔU – выходной сигнал; $U_{\text{возд}}$ – напряжение на сенсоре в отсутствие в окружающей атмосфере молекул детектируемого газа; $U_{\text{газ}}$ – напряжение на сенсоре при наличии в окружающей атмосфере молекул детектируемого газа. Потребляемая мощность сенсоров составляла 20 мВт.

При изучении газочувствительных свойств регистрировалось изменение выходного сигнала при варьировании силы тока (I) в цепи с шагом 10 мА. В присутствии паров этанола в воздушной среде наблюдалось падение напряжения на сенсоре при наличии газа, что соответствовало полупроводниковому режиму функционирования сенсора. Уменьшение напряжения на сенсоре в присутствии паров этилового спирта обусловлено изменением электрических свойств оксидного газочувствительного

материала как результата уменьшения концентрации носителей заряда, вызванного их захватом на адсорбированных молекулах газа, и снижения высоты потенциального барьера на межзеренной границе в оксидном материале.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Из представленных на рис. 1 данных следует, что прогрев индивидуального диоксида титана при 400 °С приводит к кристаллизации анатазной модификации TiO_2 с образованием незначительной примеси термодинамически неустойчивой фазы брукита. Прогрев индивидуального оксида железа Fe_2O_3 при той же температуре позволяет сформироваться хорошо закристаллизованной фазе $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (маггемит).

Для композитов $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, прогретых при 400 °С, во всем исследованном диапазоне концентраций оксида железа наблюдается сохранение анатазной модификации TiO_2 . Кристаллическая фаза $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ формируется только при содержании Fe_2O_3 в композите 10 мол. % и выше; при меньших концентрациях оксида железа присутствие кристаллической фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ не фиксируется.

Прогрев индивидуального диоксида титана при температуре 600 °С приводит к появлению наряду с кристаллическими фазами анатаза и брукита термодинамически устойчивой фазы рутила. В свою очередь, введение оксида железа в TiO_2 обуславливает подавление фазового перехода диоксида титана в рутил, причем снижение количества рутильной модификации наблюдается уже при наличии Fe_2O_3 в композите менее 1 мол. %.

Для композитов с содержанием Fe_2O_3 10 мол. % и более, как и для индивидуального оксида железа, после прогрева при 600 °С наблюдается фазовый переход $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, т. е. переход фазы маггемита в фазу гематита. Проследить за эволюцией фазы маггемита в композиционных материалах после прогрева

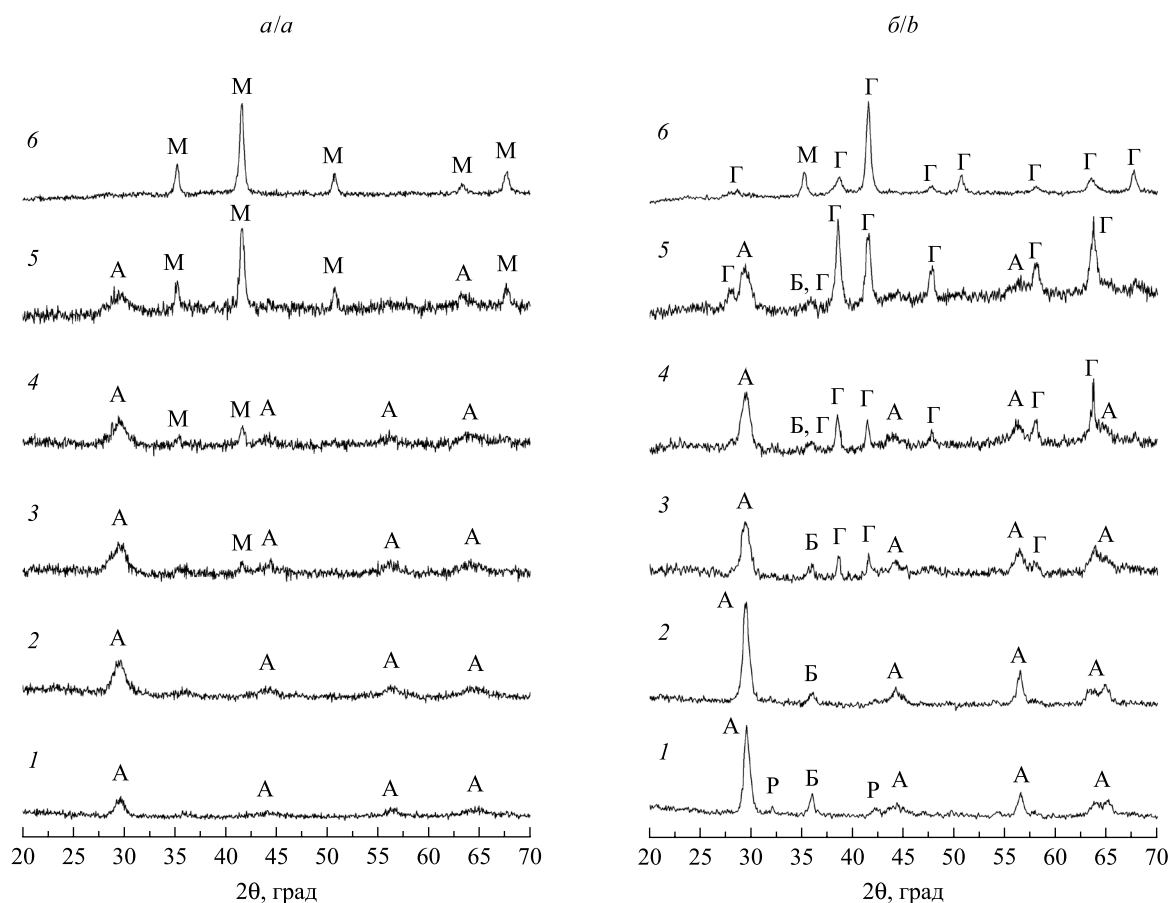


Рис. 1. Фазовый состав оксидных материалов, прогретых при 400 °С (а) и 600 °С (б):

TiO_2 (1); $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 1 мол. % (2); $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 10 мол. % (3);
 $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 20 мол. % (4); $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 50 мол. % (5); Fe_2O_3 (6).

Обозначения на дифрактограммах: А – анатаз; Б – брукит; Р – рутил; Г – гематит; М – маггемит

Fig. 1. Phase composition of the oxide materials heated at 400 °С (a) and 600 °С (b):

TiO_2 (1); $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 1 mol. % (2); $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 10 mol. % (3);
 $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 20 mol. % (4); $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 50 mol. % (5); Fe_2O_3 (6).

Designations at diffraction patterns: A – anatase; B – brookite; P – rutile; Г – hematite; M – maghemite

при 600 °C на основании данных рентгеновской дифракции затруднительно, поскольку возможно наложение дифракционных пиков $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и анатаза ($2\theta = 29,5^\circ$), а также $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($2\theta = 41,5^\circ$). Отметим, что в случае индивидуального Fe_2O_3 , прогретого при температуре 400 и 600 °C, как следует из результатов рентгенофазового анализа, протекают рекристаллизационные процессы, соответствующие фазовому переходу $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, приводящие к формированию после прогрева оксида при 600 °C тригональной фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При этом на рентгенограмме фиксируется также присутствие $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Представленные на рис. 2 и 3 данные, полученные методом ИК-спектроскопии, находятся в хорошем соответствии с результатами рентгенофазового анализа композитов $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. После прогрева при 600 °C наблюдается переход фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в термодинамически стабильную фазу $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ как в индивидуальном оксиде железа, так и в композиционных материалах. Кроме того, для композитов, в отличие от индивидуального оксида железа, характерно наличие в ИК-спектрах интенсивной линии, соответствующей колебаниям поверхностных ОН-групп (в интервале $3680\text{--}3695\text{ см}^{-1}$), что указывает на развитость поверхности композита.

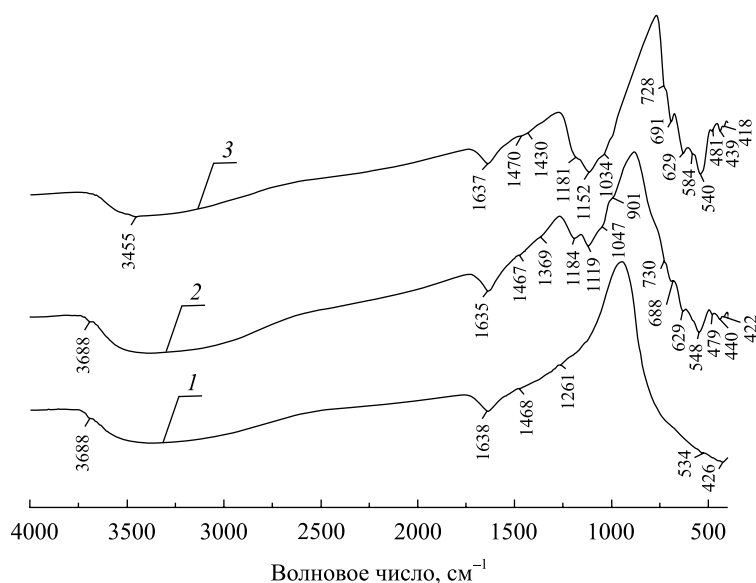


Рис. 2. ИК-спектры оксидных материалов, прогретых при 400 °C: $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 1 мол. % (1); $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 50 мол. % (2); Fe_2O_3 (3)

Fig. 2. IR spectra of the oxide materials heated at 400 °C: $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 1 mol. % (1); $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 50 mol. % (2); Fe_2O_3 (3)

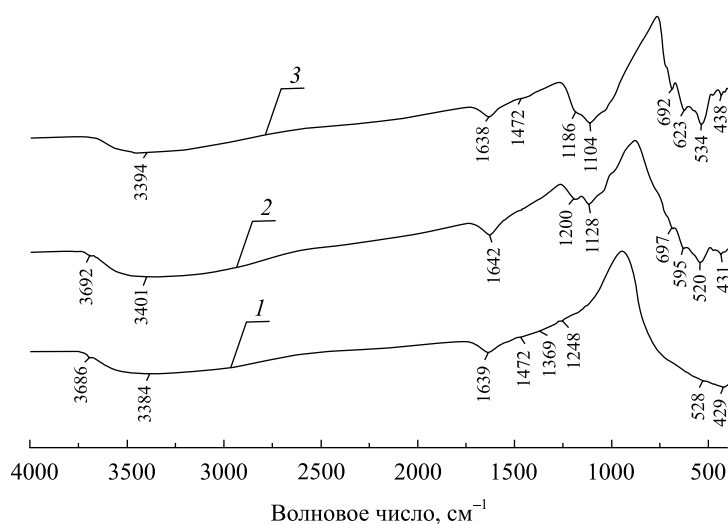


Рис. 3. ИК-спектры оксидных материалов, прогретых при 600 °C: $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 1 мол. % (1); $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 50 мол. % (2); Fe_2O_3 (3)

Fig. 3. IR spectra of the oxide materials heated at 600 °C: $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 1 mol. % (1); $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 50 mol. % (2); Fe_2O_3 (3)

Из представленных на рис. 4 электронно-микроскопических изображений чувствительных элементов химических газовых сенсоров на основе синтезированных композитов, прогретых при 400 °С, следует, что с увеличением содержания Fe_2O_3 в композите происходит образование крупных кристаллов оксида железа размером до 1 мкм, а также фиксируется присутствие фазы мелкокристаллического Fe_2O_3 с размером частиц 50 нм. В то же время в случае индивидуального оксида железа на поверхности подложки образуются неравномерно распределенные объемные агрегаты частиц размером до 1 мкм.

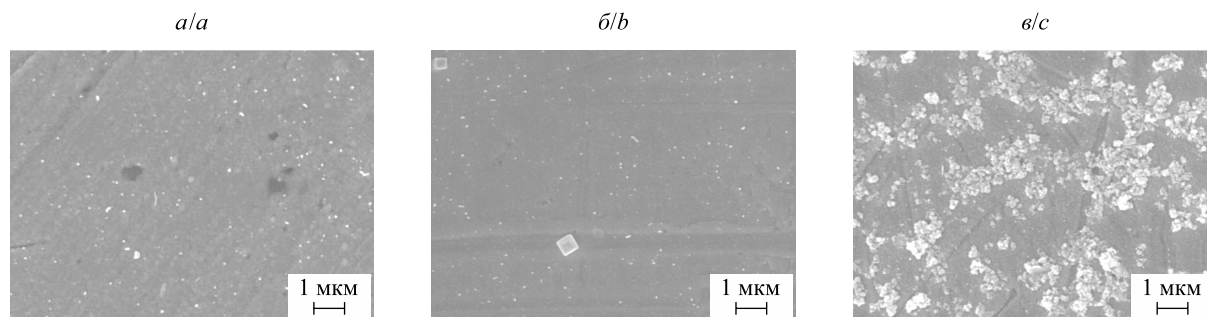


Рис. 4. СЭМ-изображения чувствительных элементов сенсоров, сформированных на основе оксидных материалов $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 1 мол. % (а), $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 50 мол. % (б), Fe_2O_3 (в), прогретых при 400 °С

Fig. 4. SEM images of the sensing elements of sensors on the basis of the oxide materials $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 1 mol. % (a), $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 50 mol. % (b), Fe_2O_3 (c), heated at 400 °С

Газочувствительные свойства композитов $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ исследовались в среде $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{воздух}$ при содержании паров этилового спирта 5 об. %. Из представленной на рис. 5 зависимости относительной величины выходных сигналов сенсоров от силы тока, подаваемого на чувствительный элемент, следует, что введение оксида железа(III) в диоксид титана приводит к значительному увеличению выходного сигнала сенсора в сравнении с сенсором на основе индивидуального TiO_2 . Так, величина выходного сигнала сенсоров, сформированных на базе композитов с содержанием Fe_2O_3 1–20 мол. %, лежит в диапазоне 5–15 мВ, тогда как введение оксида железа в количестве 50 мол. % приводит к возрастанию выходного сигнала сенсора до 60 мВ. При этом сенсор, созданный на основе индивидуального Fe_2O_3 , характеризуется существенно меньшим выходным сигналом по сравнению

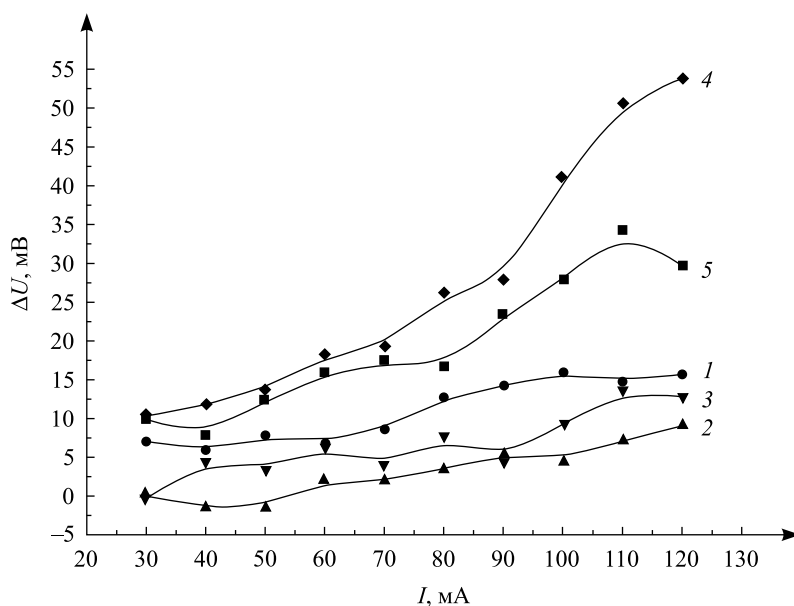


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики сенсоров, сформированных на основе синтезированных материалов: $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 1 мол. % (1); $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 10 мол. % (2); $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 20 мол. % (3); $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 50 мол. % (4); Fe_2O_3 (5)

Fig. 5. Current-voltage characteristic of the sensors on the basis of the synthesized materials: $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 1 mol. % (1); $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 10 mol. % (2); $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 20 mol. % (3); $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 50 mol. % (4); Fe_2O_3 (5)

с сенсором на базе композита $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 50 мол. %. В случае композитов $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ наилучшие газочувствительные характеристики материала достигаются при наличии в композите диоксида титана в анатазной модификации и оксида железа в фазе маггемита в большом количестве и с высокой степенью кристалличности. Как следует из представленных на рис. 5 результатов, кристаллическая фаза маггемита обеспечивает появление чувствительности композита $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ к парам этилового спирта, поскольку при низком содержании оксида железа в композите материал практически не обладает газочувствительной активностью, что, по-видимому, связано с отсутствием в данных композитах кристаллической фазы маггемита в заметном количестве. Высокие значения выходного сигнала сенсоров, сформированных на основе композита $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ с содержанием оксида железа 50 мол. %, по сравнению с сенсорами на базе индивидуального оксида железа, можно связать с разделением рецепторной и преобразовательной функций между несколькими оксидными фазами, входящими в состав материала сенсора.

Изменение фазового состава композита приводит к снижению газочувствительной активности материала после его прогрева при $600\text{ }^\circ\text{C}$, при этом газочувствительная активность оксидных материалов практически исчезает независимо от состава композита. Согласно результатам рентгенофазового анализа после прогрева при данной температуре происходит переход фазы анатаза в фазу рутила и фазы маггемита – в фазу гематита.

Заключение

Выявлена корреляция между газочувствительными свойствами в отношении паров этилового спирта для композитов $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, синтезированных золь-гель методом, и их структурными характеристиками. Показано, что фазовый состав композитов зависит от мольного соотношения оксидов в материале, а также от температуры его прогрева. Введение оксида железа в диоксид титана приводит к подавлению фазового перехода анатаз – рутил и стабилизации анатазной составляющей, что является важным условием достижения высокой газочувствительной активности. Увеличение температуры прогрева как индивидуального оксида железа, так и оксидных материалов $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ до $600\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к переходу фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (маггемит) в термодинамически устойчивую фазу $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит) и потере композитом газочувствительных свойств. Исследование газочувствительных характеристик сенсоров, сформированных на основе композитов $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, в среде $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – воздух показало, что наибольшая величина выходного сигнала сенсора достигается при наличии в композите двух оксидных фаз – анатаза и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При этом наилучшими газочувствительными свойствами обладает оксидный материал $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ с содержанием оксида железа 50 мол. %, прогретый при температуре не выше $400\text{ }^\circ\text{C}$, с преобладанием кристаллических фаз анатаза и маггемита, развитой поверхностью и высокой полидисперсностью.

Библиографические ссылки

1. Qiu J., Zhang S., Zhao H. Recent applications of TiO_2 nanomaterials in chemical sensing in aqueous media // *Sens. Actuators B*. 2011. Vol. 160, issue 1. P. 875–890.
2. Tanmay K., Chakrabortya M., Pramanik P. Ghorai Photocatalytic performance of nano-photocatalyst from TiO_2 and Fe_2O_3 by mechanochemical synthesis // *J. Alloy. Compd.* 2011. Vol. 509, issue 32. P. 8158–8164.
3. Chen S., Zhang Y., Han W., et al. Synthesis and magnetic properties of $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ nanocomposite particles using pulsed laser gas phase evaporation-liquid phase collecting method // *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 283. P. 422–429.
4. Wang T., Yang G., Liu J., et al. Orthogonal synthesis, structural characteristics, and enhanced visible-light photocatalysis of mesoporous $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ heterostructured microspheres // *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 311. P. 314–323.
5. Palanisamy B., Babu C. M., Sundaravel B., et al. Sol-gel synthesis of mesoporous mixed $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ photocatalyst: Application for degradation of 4-chlorophenol // *J. Hazard. Mater.* 2013. Vol. 252. P. 233–242.
6. Zhou W., Fu H., Pan K., et al. Mesoporous $\text{TiO}_2/\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$: bifunctional composites for effective elimination of arsenite contamination through simultaneous photocatalytic oxidation and adsorption // *J. Phys. Chem. C*. 2008. Vol. 112, № 49. P. 19584–19589.
7. Бобориго Н. Е., Мычко Д. И. Термостимулированные превращения в композите $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$, полученном золь-гель методом // Неорган. материалы. 2013. Т. 49, № 8. С. 853–859.
8. Kandori K., Aoki Y., Yasukawa A., et al. Effects of metal ions on the morphology and structure of haematite particles produced from forced hydrolysis reaction // *J. Mater. Chem.* 1998. Vol. 8. P. 2287–2292.

References

1. Qiu J., Zhang S., Zhao H. Recent applications of TiO_2 nanomaterials in chemical sensing in aqueous media. *Sens. Actuators B*. 2011. Vol. 160, issue 1. P. 875–890. DOI: 10.1016/j.snb.2011.08.077.
2. Tanmay K., Chakrabortya M., Pramanik P. Ghorai Photocatalytic performance of nano-photocatalyst from TiO_2 and Fe_2O_3 by mechanochemical synthesis. *J. Alloy. Compd.* 2011. Vol. 509, issue 32. P. 8158–8164. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.05.069.

3. Chen S., Zhang Y., Han W., et al. Synthesis and magnetic properties of Fe₂O₃ – TiO₂ nanocomposite particles using pulsed laser gas phase evaporation-liquid phase collecting method. *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 283. P. 422–429. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.06.125.
4. Wang T., Yang G., Liu J., et al. Orthogonal synthesis, structural characteristics, and enhanced visible-light photocatalysis of mesoporous Fe₂O₃ – TiO₂ heterostructured microspheres. *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 311. P. 314–323. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.05.060.
5. Palanisamy B., Babu C. M., Sundaravel B., et al. Sol-gel synthesis of mesoporous mixed Fe₂O₃/TiO₂ photocatalyst: Application for degradation of 4-chlorophenol. *J. Hazard. Mater.* 2013. Vol. 252. P. 233–242. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.02.060.
6. Zhou W., Fu H., Pan K., et al. Mesoporous TiO₂/α – Fe₂O₃: bifunctional composites for effective elimination of arsenite contamination through simultaneous photocatalytic oxidation and adsorption. *J. Phys. Chem. C.* 2008. Vol. 112, No. 49. P. 19584–19589. DOI: 10.1021/jp806594m.
7. Boboriko N. E., Mychko D. I. Thermally stimulated transformations of sol-gel derived TiO₂/MoO₃ composites. *Neorg. Materialy [Inorg. Mater.]*. 2013. Vol. 49, No. 8. P. 853–859. DOI: 10.7868/S0002337X13080022 (in Russ.).
8. Kandori K., Aoki Y., Yasukawa A., et al. Effects of metal ions on the morphology and structure of haematite particles produced from forced hydrolysis reaction. *J. Mater. Chem.* 1998. Vol. 8. P. 2287–2292. DOI: 10.1039/A802938E.

Статья поступила в редакцию 23.03.2017.
Received by editorial board 23.03.2017.