

УДК 544.526.5

ФОТООКИСЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ПОКРЫТИЙ ДИОКСИД ТИТАНА – ГЕТЕРОПОЛИМОЛИБДАТ НИКЕЛЯ И ДИОКСИД ТИТАНА – ТРИОКСИД МОЛИБДЕНА В УСЛОВИЯХ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОГО ЕСТЕСТВЕННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Т. В. СВИРИДОВА¹⁾, В. Е. АГАБЕКОВ²⁾, Д. В. СВИРИДОВ¹⁾

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

²⁾Институт химии новых материалов НАН Беларуси, ул. Ф. Скорины, 36, 220141, г. Минск, Беларусь

Аннотация. Установлено, что переход от пленочных фотокатализаторов на основе индивидуального TiO_2 к фотокаталитическим покрытиям на основе композитов $\text{TiO}_2:\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-}$ и $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ позволяет повысить окислительную активность до 9 раз при длительном (10 сут) облучении солнечным светом в цикле день – ночь за счет увеличения эффективности разделения фотогенерированных носителей заряда на внутренних гетеропереходах, а также генерации в качестве основного действующего окислительного агента пероксосоединений, способных обеспечить протекание окислительных процессов в темновых условиях после экспонирования.

Ключевые слова: фотокатализаторы; диоксид титана; триоксид молибдена; гетерополимолибдат; солнечный свет.

Благодарность. Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований «Фотоника и электроника для инноваций» (подпрограмма «Микро- и нанoeлектроника», задание 3.11.4, № гос. регистрации 20212675).

Образец цитирования:

Свиридова ТВ, Агабеков ВЕ, Свиридов ДВ. Фотоокислительная активность покрытий диоксид титана – гетерополимолибдат никеля и диоксид титана – триоксид молибдена в условиях продолжительного естественного облучения. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2024;2:46–52.
EDN: UMBGTX

For citation:

Sviridova TV, Agabekov VE, Sviridov DV. Photooxidising activity of titanium dioxide – nickel heteropolymolybdate and titanium dioxide – molybdenum trioxide coatings under natural lighting conditions. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2024;2:46–52. Russian.
EDN: UMBGTX

Авторы:

Татьяна Викторовна Свиридова – доктор химических наук, профессор; профессор кафедры неорганической химии химического факультета.

Владимир Енокович Агабеков – доктор химических наук, академик НАН Беларуси, профессор; заведующий отделом физикохимии тонкопленочных материалов.

Дмитрий Вадимович Свиридов – доктор химических наук, член-корреспондент НАН Беларуси, профессор; заведующий кафедрой неорганической химии химического факультета.

Authors:

Tatsiana V. Sviridova, doctor of science (chemistry), full professor; professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

sviridova@bsu.by

Vladimir E. Agabekov, doctor of science (chemistry), academician of the National Academy of Sciences of Belarus, full professor; head of the department of physical chemistry of thin-film materials.

agabekov@bsu.by

Dmitry V. Sviridov, doctor of science (chemistry), corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, full professor; head of the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

sviridov@bsu.by

PHOTOOXIDISING ACTIVITY OF TITANIUM DIOXIDE – NICKEL HETEROPOLYMOLYBDATE AND TITANIUM DIOXIDE – MOLYBDENUM TRIOXIDE COATINGS UNDER NATURAL LIGHTING CONDITIONS

T. V. SVIRIDOVA^a, V. E. AGABEKOV^b, D. V. SVIRIDOV^a

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

^bInstitute of Chemistry of Novel Materials, National Academy of Sciences of Belarus,
36 F. Skaryny Street, Minsk 220141, Belarus

Corresponding author: T. V. Sviridova (sviridova@bsu.by)

Abstract. It has been shown that in passing from bare titania-based thin-film photocatalysts to photocatalytic coatings based on $\text{TiO}_2:\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-}$ and $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ composites the oxidation activity exhibits 9-fold increase under conditions of the long-term (10 days) illumination with solar light in the day-to-night cycle. The observed effect results from the increased photocharge separation efficiency at the heterojunctions, as well as from the generation of peroxy species as the oxidation agent capable to ensure the post-exposure oxidation at the photocatalyst surface.

Keywords: photocatalysts; titanium dioxide; molybdenum trioxide; heteropolymolybdate; solar illumination.

Acknowledgements. This work was carried out within the framework of the state programme of scientific research «Photonics and electronics for innovation» (subprogramme «Micro- and nanoelectronics», assignment 3.11.4, state registration No. 20212675).

Введение

Комбинирование в рамках композитного фотокаталитического покрытия нанодисперсного диоксида титана как фотогенерирующей составляющей и редокс-активных оксосоединений (гетерополимолибдата либо триоксида молибдена) как аккумулирующего компонента открывает возможность накопления фотогенерированного заряда, который в дальнейшем индуцирует образование пероксида водорода в процессах одноэлектронного восстановления молекулярного кислорода [1; 2]. В результате накопления заряда на поверхности облученного гетерооксидного фотокатализатора появляется наведенная (т. е. проявляющаяся после предварительного экспонирования) окислительная и биоцидная активность, причем замедленный характер генерации H_2O_2 приводит к тому, что указанная активность сохраняется в течение длительного времени (свыше 8 ч [3]). С одной стороны, это открывает возможность создания фотобиоцидных покрытий, обладающих пролонгированным действием и сохраняющих патофизиологическую активность в темновых условиях после предварительного облучения [4], а с другой стороны, обеспечивает условия для повышения общей активности фотокаталитического покрытия при нестационарном облучении за счет способности указанных фотокаталитических систем проявлять «отложенную» окислительную активность.

Настоящее исследование направлено на установление роли аккумулирующей функции, присущей гетерооксидным композитам на основе диоксида титана, слоистых редокс-активных оксидов (в частности, гексагонального MoO_3) и гетерополимолибдата никеля, в формировании их фотоокислительных свойств и способности к самоочищению в условиях естественного (солнечного) облучения переменной интенсивности (цикл день – ночь).

Материалы и методы исследования

Нанодисперсный TiO_2 в виде водного коллоидного раствора был синтезирован методом контролируемого гидролиза [5] путем медленного титрования водного раствора 2,5 моль/л TiCl_4 и 0,65 моль/л HCl (охлажден до 0 °С) раствором NH_4OH (12,5 %) в условиях интенсивного перемешивания до достижения pH 5. Средний размер полученных частиц TiO_2 , по данным просвечивающей электронной микроскопии, составлял 4 нм. Гетерополимолибдат никеля $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-}$ (далее – NiГПМ) осаждался на поверхность частиц TiO_2 путем адсорбции в течение суток из 0,1 моль/л водного раствора при медленном перемешивании с последующим фиксированием на оксидной поверхности за счет перевода в нерастворимую цинковую соль посредством обработки в растворе ZnCl_2 .

Дисперсный триоксид молибдена (гексагональная модификация) был получен с использованием метода поликонденсационного синтеза [6] путем термообработки 0,5 моль/л раствора молибденовой кислоты (синтезирована ионообменным методом) при температуре 100 °С в течение 4 мин с последующим разбавлением в соотношении 1 : 5 для диспергирования образовавшейся оксидной фазы с формированием

большого числа зародышей, доращиваемых затем до среднего размера 200 нм посредством инкубирования раствора при температуре 100 °С на протяжении 4 ч. Пленочные фотокатализаторы были получены пульверизацией коллоидных растворов TiO_2 , $\text{TiO}_2:\text{NiГПМ}$ и смеси коллоидов TiO_2 и MoO_3 (содержание MoO_3 составляло 16 мол. %) на стеклянную подложку, нагретую до 200 °С, с последующим прогревом при 400 °С.

Исследование фотокаталитической активности пленок TiO_2 , $\text{TiO}_2:\text{NiГПМ}$ и $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ выполнялось в условиях облучения солнечным светом при чередовании световых периодов длительностью 1 ч и темновых промежутков продолжительностью 12 ч и более. Окислительная активность определялась по степени деградации зондового красителя (родамин 6G), который наносился на поверхность фотокатализатора из водного раствора в количестве $2 \cdot 10^{-8}$ моль/см². За изменением поверхностной концентрации красителя следили путем измерения диффузного отражения (R) на длине волны 530 нм; величина отражения затем пересчитывалась в величину, пропорциональную поверхностной концентрации (Γ), по формуле Кубелки – Мунка [7]. Фотоэлектрохимические измерения выполнялись для пленочных фотокатализаторов TiO_2 , $\text{TiO}_2:\text{NiГПМ}$, $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$, нанесенных на поверхность проводящей пленки оксида индия и олова на стекле, с использованием потенциостата Autolab PGSTAT204 (*Metrohm Autolab*, Нидерланды). Источником излучения при этом служила линия 365 нм ртутной лампы Philips НРК 125W (Нидерланды). Электрохимические свойства композитов $\text{TiO}_2:\text{NiГПМ}$ и $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ исследовались с помощью угольного пастового электрода, представлявшего собой смесь пироуглерода и дисперсного композита в соотношении 10 : 1 с добавкой дибутилфталата в качестве пластификатора. Все потенциалы приведены относительно насыщенного хлоросеребряного электрода сравнения.

Результаты и их обсуждение

Кинетические кривые, представленные на рис. 1, свидетельствуют о том, что в условиях естественного облучения наблюдается медленное выцветание (фотоокисление) зондового красителя на поверхности пленок TiO_2 , причем общее падение поверхностной концентрации последнего за все время эксперимента продолжительностью 243 ч (при этом длительность светового облучения составляла 5 ч) не превышало 5 %.

Как следует из рис. 2, на котором приведены кинетические кривые, отражающие парциальный вклад в общее падение поверхностной концентрации родамина 6G световых и темновых временных промежутков, наблюдающаяся в ходе экспонирования солнечным светом деградация зондового красителя на поверхности пленок TiO_2 связана с прямым фотоокислением красителя (проявлений наведенной окислительной активности при этом не зафиксировано). Отметим, что сравнительно небольшая эффективность фотоокисления красителя в случае использования пленок TiO_2 обусловлена низкой интенсивностью светового облучения на широте Республики Беларусь в осенне-зимний период и незначительной долей актиничного УФ-излучения в общем световом потоке.

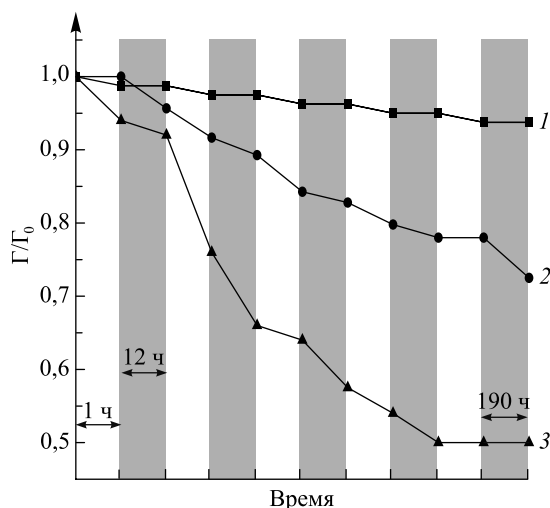


Рис. 1. Кинетика деградации родамина 6G в условиях облучения пленочных фотокатализаторов TiO_2 (1), $\text{TiO}_2:\text{NiГПМ}$ (2), $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ (3) солнечным светом переменной интенсивности. Временная шкала нелинейная. Темновые промежутки времени обозначены серым цветом. Общая продолжительность эксперимента 243 ч

Fig. 1. The Rhodamine 6G degradation kinetics under illumination of TiO_2 (1), $\text{TiO}_2:\text{NiГПМ}$ (2), $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ (3) with solar light of variable intensity. The time scale is non-linear. The dark periods are shown by gray colour. The total length of the experiment was 243 h

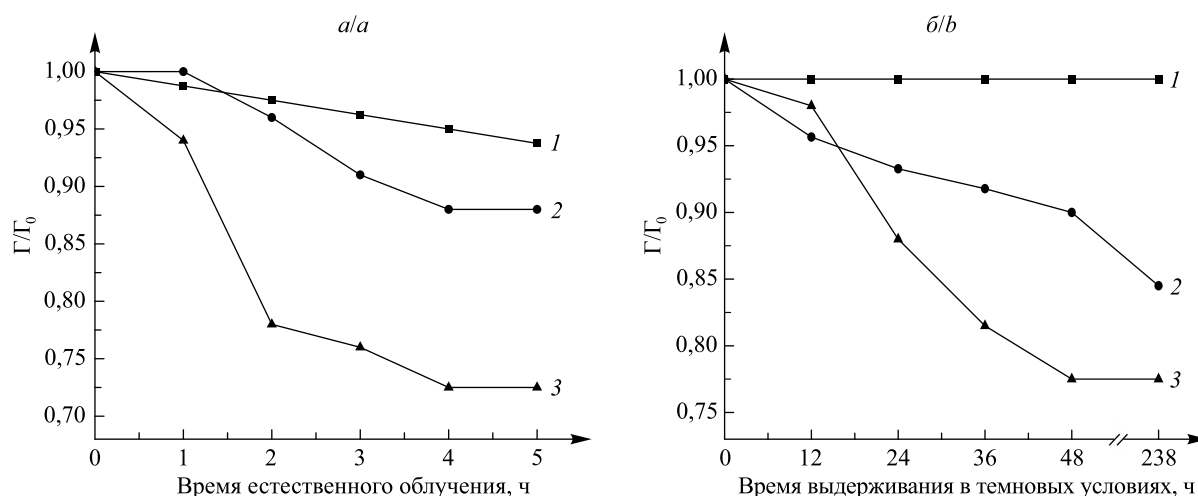


Рис. 2. Относительное изменение поверхностной концентрации родамина 6G на световых (а) и темновых (б) временных промежутках на рис. 1 для пленочных фотокатализаторов TiO_2 (1), $\text{TiO}_2:\text{NiHPM}$ (2), $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ (3)

Fig. 2. Relative change in the surface concentration of Rhodamine 6G in the light (a) and dark (b) periods in fig. 1 for TiO_2 (1), $\text{TiO}_2:\text{NiHPM}$ (2), $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ (3) thin-film photocatalysts

Комбинирование диоксидтитанового фотокатализатора с гетерополимолибдатом никеля и триоксидом молибдена гексагональной модификации обеспечивает получение гетерооксидных систем, способных накапливать фотогенерированный заряд. Как видно из поляризационных кривых, приведенных на рис. 3, эффективность катодного восстановления (т. е. способность к накоплению заряда) в случае использования композита $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ оказывается примерно в 2 раза выше, чем в случае использования композита $\text{TiO}_2:\text{NiHPM}$.

Придание пленочным диоксидтитановым фотокатализаторам аккумулялирующих свойств за счет комбинирования TiO_2 (фотогенерирующая составляющая) с редокс-активным оксидом слоистого строения ($h\text{-MoO}_3$) либо гетерополимолибдатом NiHPM приводит к резкому увеличению окислительной способности пленочных фотокатализаторов в условиях облучения солнечным светом переменной интенсивности: скорость деструкции родамина 6G в случае использования пленок $\text{TiO}_2:\text{NiHPM}$ возрастает приблизительно в 5 раз, а в случае использования пленок $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ – более чем в 9 раз (см. рис. 1). При этом парциальные кинетические кривые окисления зондового красителя непосредственно при облучении (см. рис. 2, а) и в темновых условиях после экспонирования (см. рис. 2, б) свидетельствуют как об увеличении фотоокислительной способности фотокатализаторов, так и о появлении наведенной окислительной активности, причем последний фактор вносит существенный вклад в снижение поверхностной концентрации зондового красителя (см. рис. 2).

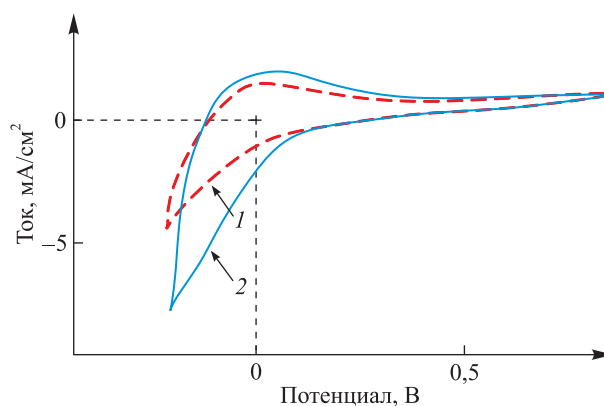


Рис. 3. Циклические поляризационные кривые для угольного пастового электрода, содержащего $\text{TiO}_2:\text{NiHPM}$ (1), $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ (2). Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит – 0,1 моль/л H_2SO_4

Fig. 3. Cyclic voltammograms for carbon paste electrodes containing $\text{TiO}_2:\text{NiHPM}$ (1), $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ (2). Potential scan rate is 20 mV/s. Electrolyte – 0.1 mol/L H_2SO_4

Наблюдающиеся особенности фотокаталитического поведения гетерооксидных пленок $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ и $\text{TiO}_2:\text{NiГПМ}$ обусловлены действием следующих двух факторов. С одной стороны, переход к гетерооксидным фотокатализаторам создает условия для латерального разделения фотогенерированных зарядов за счет захвата фотоэлектронов из TiO_2 фазой $h\text{-MoO}_3$ либо гетерополимолибдатом. О повышении эффективности разделения фотогенерированных зарядов свидетельствуют результаты фотоэлектрохимических измерений: как видно из рис. 4, переход от пленки TiO_2 к пленкам $\text{TiO}_2:\text{NiГПМ}$ и $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ сопровождается ростом фототока (в последнем случае более чем в 2 раза).

С другой стороны, следствием захвата фотоэлектронов фазой $h\text{-MoO}_3$ либо NiГПМ является накопление заряда в форме восстановленных состояний Mo(V) , способных в дальнейшем окисляться кислородом воздуха с образованием пероксосоединений [1].

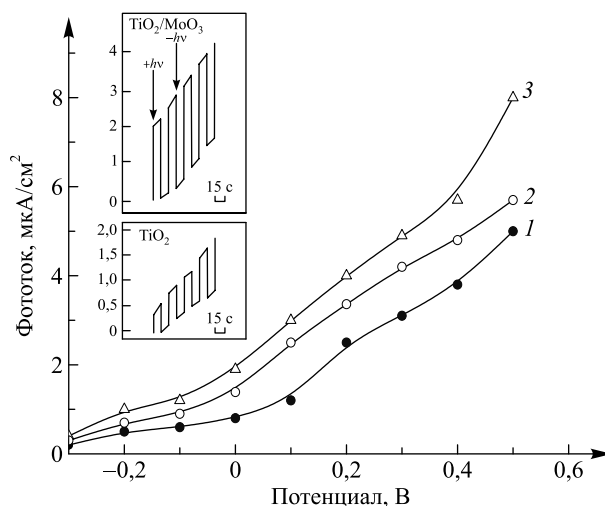


Рис. 4. Зависимость фототока от потенциала для пленочных фотокатализаторов TiO_2 (1), $\text{TiO}_2:\text{NiГПМ}$ (2), $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ (3) в растворе 0,25 моль/л Na_2SO_4 и 0,1 моль/л CH_3COONa .

На врезке показано изменение фототока во времени для фотокатализаторов TiO_2 и $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$

Fig. 4. Dependence of photocurrent on potential for TiO_2 (1), $\text{TiO}_2:\text{NiHPM}$ (2), $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ (3) thin-film photocatalysts in 0.25 mol/L Na_2SO_4 and 0.1 mol/L CH_3COONa . The time dependence of photocurrent for TiO_2 and $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ is given in the insert

В отличие от короткоживущих гидроксильных радикалов и супероксид-ионов, образующихся на поверхности TiO_2 при облучении и ответственных за его фотоокислительную активность (времена жизни радикалов OH и O_2^- на поверхности TiO_2 составляют 3 и 50 с соответственно [8]), пероксосоединения относительно стабильны и способны к диффузии по оксидной поверхности. Все это обеспечивает эффективное использование зарядов, генерированных в фотокатализаторе, в реакции окисления адсорбированных органических соединений. Как следует из результатов измерения краевого угла смачивания, представленных в таблице, гидрофильность исследованных пленочных фотокатализаторов (а значит, и способность поверхности сорбировать воду, что необходимо для функционирования фотокаталитического покрытия) снижается при переходе от TiO_2 к $\text{TiO}_2:\text{NiГПМ}$ и $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$.

Значения краевого угла смачивания (водяная капля) для пленок фотокатализаторов TiO_2 , $\text{TiO}_2:\text{NiГПМ}$, $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ до и после облучения

The values of contact angle for TiO_2 , $\text{TiO}_2:\text{NiHPM}$, $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ thin-film photocatalysts measured before and after illumination

Фотокатализатор	Краевой угол смачивания, град	
	До облучения	После облучения
TiO_2	14	2
$\text{TiO}_2:\text{NiГПМ}$	25	15
$\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$	50	31

Следовательно, роль таких факторов, как образование в фотокаталитическом процессе стабильных форм активного кислорода и принудительное разделение генерированных неравновесных носителей заряда с участием создаваемых гетероструктур, оказывается достаточно большой, чтобы обеспечить существенное (многократное) повышение фотокаталитической активности при естественном облучении переменной интенсивности, несмотря на снижение способности поверхности фотокатализатора сорбировать воду. В то же время уменьшение краевого угла и, соответственно, повышение гидрофильности, наблюдающееся в результате облучения (см. таблицу), должно способствовать выполнению пленочными фотокатализаторами своих функций. Вместе с тем расширение спектральной области fotocувствительности гетерооксидного фотокатализатора в результате использования MoO_3 с меньшей шириной запрещенной зоны, чем у TiO_2 , не является существенным фактором, влияющим на активность фотокатализаторов $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ в условиях солнечного облучения, поскольку собственная фотокаталитическая активность MoO_3 , как показали выполненные исследования, оказывается на порядок меньше таковой в случае применения диоксида титана.

Заключение

Проведенное исследование свидетельствует о том, что комбинирование в рамках гетерооксидного фотокаталитического покрытия фотогенерирующей составляющей (диоксида титана) и редокс-активного компонента ($h\text{-MoO}_3$ либо гетерополимолибдата) дает возможность существенно повысить фотоокислительную активность при продолжительном солнечном облучении переменной интенсивности за счет создания условий для фотогенерации активных форм кислорода с высокой продолжительностью жизни (пероксосоединений), которые начинают выступать в качестве основного фактора, ответственного за окислительную активность фотокатализатора в целом. Большое время жизни и диффузионная подвижность указанных соединений позволяют им продолжать окислять адсорбированные на поверхности фотокатализатора органические вещества уже после прекращения облучения. Таким образом, наличие у фотокатализаторов $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ и $\text{TiO}_2:\text{Ni}$ ГПМ аккумулялирующей функции обеспечивает интегрирование энергии светового потока в процессе изменения его интенсивности (в том числе в цикле день – ночь). Рассмотренный подход к сенсбилизации пленочных фотокатализаторов на основе диоксида титана открывает новые возможности для создания самоочищающихся и самодезинфицирующихся материалов, способных функционировать в условиях естественного облучения.

Библиографические ссылки

1. Sviridova TV, Sadovskaya LYu, Shchukina EM, Logvinovich AS, Shchukin DG, Sviridov DV. Nanoengineered thin-film $\text{TiO}_2/h\text{-MoO}_3$ photocatalysts capable to accumulate photoinduced charge. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2016;327:44–50. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2016.04.018.
2. Konstantinova EA, Kokorin AI, Minnekhanov AA, Sviridova TV, Sviridov DV. EPR study of photoexcited charge carrier behavior in $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ and $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ photocatalysts. *Catalysis Letters*. 2019;149(8):2256–2267. DOI: 10.1007/s10562-019-02830-7.
3. Свиридова ТВ, Садовская ЛЮ, Кокорин АИ, Константинова ЕА, Агабеков ВЕ, Свиридов ДВ. Фотоаккумулялирующие пленочные системы на основе наногетероструктур $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ и $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$. *Химическая физика*. 2017;36(4):81–87. DOI: 10.7868/S0207401X1704015X.
4. Sviridova TV, Sadovskaya LYu, Konstantinova EA, Belyasova NA, Kokorin AI, Sviridov DV. Photoaccumulating $\text{TiO}_2 - \text{MoO}_3, \text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$, and $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3$ heterostructures for self-sterilizing systems with the prolonged bactericidal activity. *Catalysis Letters*. 2019;149(5):1147–1153. DOI: 10.1007/s10562-019-02706-w.
5. Skorb EV, Ustinovich EA, Kulak AI, Sviridov DV. Photocatalytic activity of $\text{TiO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$ nanocomposite films towards the degradation of arylmethane and azo dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2008;193(2–3):97–102. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2007.06.012.
6. Sviridova TV, Stepanova LI, Sviridov DV. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis. In: Ortiz M, Herrera T, editors. *Molybdenum: characteristics, production and application*. New York: Nova Science; 2012. p. 147–179.
7. Wendlandt WW, Hecht HG. *Reflectance spectroscopy*. New York: Interscience Publishers; 1966. 298 p. (Chemical analysis; volume 21).
8. Ishibashi K, Nosaka Y, Hashimoto K, Fujishima A. Time-dependent behavior of active oxygen species formed on photoirradiated TiO_2 films in air. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1998;102(12):2117–2120. DOI: 10.1021/jp973401i.

References

1. Sviridova TV, Sadovskaya LYu, Shchukina EM, Logvinovich AS, Shchukin DG, Sviridov DV. Nanoengineered thin-film $\text{TiO}_2/h\text{-MoO}_3$ photocatalysts capable to accumulate photoinduced charge. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2016;327:44–50. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2016.04.018.

2. Konstantinova EA, Kokorin AI, Minnekhanov AA, Sviridova TV, Sviridov DV. EPR study of photoexcited charge carrier behavior in $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ and $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ photocatalysts. *Catalysis Letters*. 2019;149(8):2256–2267. DOI: 10.1007/s10562-019-02830-7.

3. Sviridova TV, Sadovskaya LYu, Kokorin AI, Konstantinova EA, Agabekov VE, Sviridov DV. [Photoaccumulating film systems based on $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ and $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ nanoheterostructures]. *Khimicheskaya fizika*. 2017;36(4):81–87. Russian. DOI: 10.7868/S0207401X1704015X.

4. Sviridova TV, Sadovskaya LYu, Konstantinova EA, Belyasova NA, Kokorin AI, Sviridov DV. Photoaccumulating $\text{TiO}_2 - \text{MoO}_3$, $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$, and $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3$ heterostructures for self-sterilizing systems with the prolonged bactericidal activity. *Catalysis Letters*. 2019;149(5):1147–1153. DOI: 10.1007/s10562-019-02706-w.

5. Skorb EV, Ustinovich EA, Kulak AI, Sviridov DV. Photocatalytic activity of $\text{TiO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$ nanocomposite films towards the degradation of arylmethane and azo dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2008;193(2–3):97–102. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2007.06.012.

6. Sviridova TV, Stepanova LI, Sviridov DV. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis. In: Ortiz M, Herrera T, editors. *Molybdenum: characteristics, production and application*. New York: Nova Science; 2012. p. 147–179.

7. Wendlandt WW, Hecht HG. *Reflectance spectroscopy*. New York: Interscience Publishers; 1966. 298 p. (Chemical analysis; volume 21).

8. Ishibashi K, Nosaka Y, Hashimoto K, Fujishima A. Time-dependent behavior of active oxygen species formed on photoirradiated TiO_2 films in air. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1998;102(12):2117–2120. DOI: 10.1021/jp973401i.

Получена 14.06.2024 / принята 25.06.2024.

Received 14.06.2024 / accepted 25.06.2024.