

УДК 621.317.7

Interaction of Titanium (IV) Chloride Vapor with Cotton Cellulose and Catalytic Properties of the Titanium Dioxide Obtained

**Valery E. Tarabanko^{* a,b},
Yulia V. Chelbina^a, Mikhail Yu. Chernyak^a,
Elena V. Mazurova^a and Konstantin L. Kaygorodov^a**
*^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
FRC “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia
^bSiberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

Received 17.04.2016, received in revised form 19.06.2016, accepted 29.08.2016

The slow (8-10 days) interaction of $TiCl_4$ vapors and dry cotton cellulose has been studied. The process is compared to the liquid phase one. In both cases titanium oxychlorides are mainly formed on the surface of the cellulose fibers at room temperature. Heating of such fibers in air at 500 °C produces long anatase titania deformed hollow fibers consisted of fine films of 100-200 nm thickness. The BET surface of the fibers is of 25.6 m²/g including micropores surface of 5.3 m²/g, and a pore volume of diameter less than 451 nm is of 0.078 cm³/g. The efficient photocatalytic oxidation of methylene blue over synthesized titania fibers is demonstrated.

Keywords: anatase, titanium oxide, fibers, titanium tetrachloride, photocatalysis, methylene blue, cellulose.

DOI: 10.17516/1998-2836-2016-9-3-377-387.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: veta@icct.ru

Взаимодействие паров тетрахлорида титана с хлопковой целлюлозой и каталитические свойства получаемого диоксида титана

**В.Е. Тарабанько^{а,б}, Ю.В. Челбина^а,
М.Ю. Черняк^а, Е.В. Мазурова^а, К.Л. Кайгородов^а**
*^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24
^бСибирский федеральный университет
Россия, 660041, Красноярск, Свободный пр., 79*

Изучен медленный (8-10 сут) процесс взаимодействия паров тетрахлорида титана с сухой целлюлозой мерсеризованного хлопкового волокна и проведено его сравнение с аналогичным жидкофазным процессом. В обоих случаях оксихлориды титана формируются в основном на поверхности волокон целлюлозы. Установлено, что в процессе отжига таких волокон на воздухе при 500 °С образуются тонкие пленки диоксида титана (анатаз, 100-200 нм), которые деформируются и теряют исходную цилиндрическую форму; их поперечный размер сокращается примерно вдвое по сравнению с диаметром исходного волокна. Полученные пленки характеризуются удельной поверхностью по БЭТ 25,6 м²/г, из них микропор – 5,3 м²/г, объемом пор диаметром менее 451 нм – 0,078 см³/г. Показана возможность использования полученных волокон в качестве фотокатализатора окисления метиленового синего.

Ключевые слова: анатаз, диоксид титана, волокна, тетрахлорид титана, фотокатализ, метиленовый синий, целлюлоза.

Введение

Синтез неорганических волокнистых материалов, в том числе диоксида титана, на поверхности целлюлозы – давно и активно исследуемая область [1]. Большое количество работ посвящено обработке волокон растворами алкоголятов и других соединений титана, включая золь-гель-методы [2-5]. Среди недостатков методов получения таких волокон нанесением на целлюлозу отмечены сложность процедур и проблема разрушения трубок в процессах их приготовления. Весьма трудоемкие процессы получения полых волокон диоксида титана, включающие последовательное нанесение до девяти слоев золь-гель-методом, описаны в [6]. Обработка целлюлозы тетраизопропилортотитанатом для получения волокон TiO₂ проводится в течение нескольких суток [7]. Более простой способ получения волокон реализован с использованием водного раствора тетрафторида титана, в процессе гидролиза которого образуется пересыщенный раствор оксидных соединений титана, осаждающихся на поверхности волокна [8].

Более привлекательны методы нанесения, во-первых, более дешевых и доступных соединений титана на поверхность целлюлозы и, во-вторых, за счет их химического взаимодействия с гидроксильными группами глюкозидных звеньев. В одной из первых работ, посвященных механизму хемосорбции тетрахлорида титана из бензольного раствора поверхностью целлюлозы [9], постулировано образование валентных и ван-дер-ваальсовых связей $\text{Cl}_3\text{Ti}-\text{O}$. Показано, что гомогенный раствор этилцеллюлозы взаимодействует с TiCl_4 , образуя соединение со стехиометрией $\text{Ti} : \text{глюкозное звено} = 1 : 1,5 - 2$. Степень сорбции титана волокнистой целлюлозой определяется природой процесса ее сушки, набухания и растет с увеличением ее влажности, достигая 1–2 ммоль титана на 1 г целлюлозы [9].

Показано, что взаимодействие сухого хлопкового волокна с жидким тетрахлоридом титана приводит к покрытию их поверхности пленкой оксихлоридов титана с отношением $\text{Cl} : \text{Ti}$, возрастающим от 0,2 до 3 при увеличении продолжительности процесса от 10 до 60 мин [10]. Это означает, что первые молекулы хлорида титана взаимодействуют с гидроксильными группами целлюлозы, образуя примерно четыре связи $\text{Ti}-\text{O}$, выделяя хлористый водород. Последующие порции TiCl_4 реагируют с поверхностными кислородными соединениями титана, образуя смешанные оксихлориды с возрастающим отношением Cl/Ti . Отжиг получаемых титан-целлюлозных композитов при 500 °С на воздухе дает полые волокна диоксида титана (анатаз) диаметром около 10 мкм и толщиной стенок 10-15 мкм [10]. Предложенный в [10] метод получения таких волокон требует большого расхода тетрахлорида титана, и возможности его снижения в литературе не описаны.

Важнейшая область применения рассматриваемых материалов – катализ процессов фотоокисления органических соединений, направленных в первую очередь на решение экологических проблем. В качестве удобной модельной системы активно изучается процесс фотокаталитического окисления метиленового синего, протекающий через ряд стадий деметилирования и деаминирования [3-5] (рис. 1).

Цель настоящей работы состоит в изучении процессов взаимодействия хлопковой целлюлозы с парами тетрахлорида титана и в оценке эффективности получаемых материалов в качестве катализаторов фотоокисления метиленового синего.

Экспериментальная часть

В работе использовали тетрахлорид титана квалификации «ч.д.а.» и товарную мерсеризованную хлопковую нить, предварительно высушенную при 105 °С.

Получение образцов диоксида титана. В вертикально стоящую пробирку длиной 150 мм загружали 0,17 г тетрахлорида титана, а над ним – пять слоев хлопковой нити суммарной массой 1,4–1,5 г. Для свободного удаления образующегося хлористого водорода, ограничения диффузии тетрахлорида титана из реакционной зоны и изоляции системы от влаги воздуха пробирку закрывали пробкой с капилляром из стали 12Х18Н10Т длиной 1 м и внутренним диаметром 1,6 мм. Пробирки выдерживали при комнатной температуре в течение 10 сут. После этого образцы ниток выгружали и анализировали приведенными ниже методами.

Укрупненные количества сорбента получали аналогичным образом, загружая образец нити массой 15 г в круглодонную колбу объемом 0,25 л. Колбу устанавливали горлом вниз и закрывали стеклянной пробкой с трубкой, один конец которой находился в 1 см от дна кол-

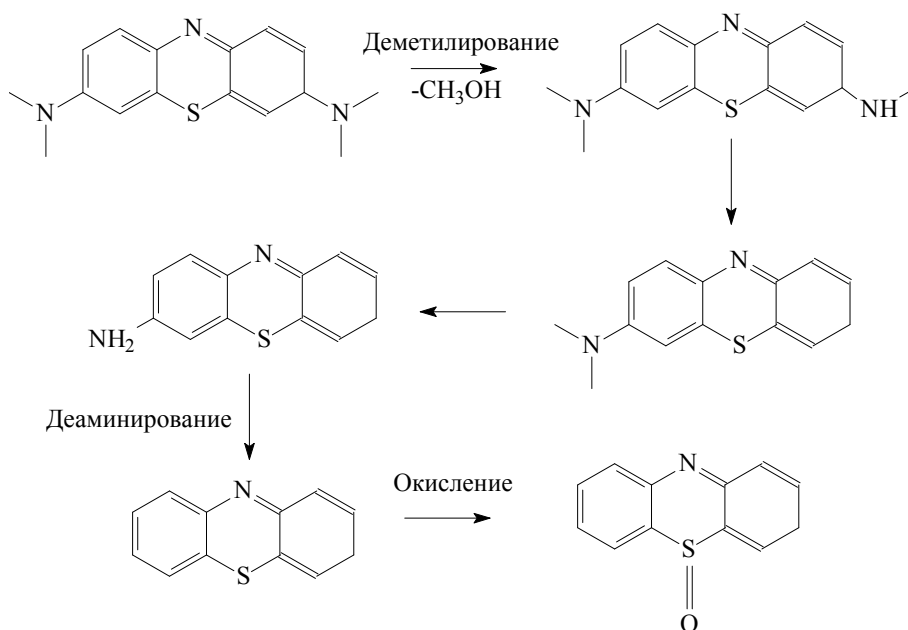


Рис. 1. Схема окислительной деструкции метиленового синего в процессе фотокаталитического окисления [11]

бы, а другой – соединялся с атмосферой через хлоркальциевую трубку. В пробку заливали тетрагидрид титана (1,7 г), его пары диффундировали снизу вверх через слой целлюлозы, а образующийся хлороводород удалялся через трубку в атмосферу. Отжиг полученных образцов проводили, нагревая их в муфельной печи при 500 °С в течение 4 ч.

Образец сравнения диоксида титана (анатаз) получали гидролизом TiCl_4 (прикапывание TiCl_4 в кипящую воду) с последующей нейтрализацией NaOH с принудительным охлаждением при температуре 30–40 °С [12]. После гидролиза полученную смесь хранили в темноте в закупоренной емкости 24 ч, затем отмывали от хлорида натрия и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Данный образец отжигали на воздухе при 360 °С в течение 3 ч.

Методы исследования образцов. Для исследования строения и состава образцов использовали растровый электронный микроскоп Hitachi TM-3000 с приставкой энергодисперсионного микроанализа и перечисленные ниже приборы Центра коллективного пользования ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН».

Удельную площадь поверхности образцов, общий объем и размер пор измеряли по адсорбции азота на приборе ASAP 2020 V4.02(V4.02 H).

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, спектральная линия $\text{Cu K}\alpha$, напряжение и ток в трубке 32 kV и 24 mA соответственно. Скорость записи 1 градус в мин, шаг съемки 0,02.

Каталитические эксперименты. Кинетику фотоокисления метиленового синего изучали спектрофотометрическим методом по оптической плотности получаемых растворов при 664 нм. В кварцевую пробирку емкостью 70 мл помещали раствор красителя (0,001 М) и 25 мг порошка диоксида титана. Реакционную массу выдерживали 60 мин без барботажа кислорода

для оценки интенсивности адсорбции метиленового синего поверхностью катализатора. Далее включали барботаж кислорода и выдерживали 60 мин для оценки скорости темного окисления. Затем реактор облучали лампой ДРЛ-250, установленной на расстоянии 10 см от реактора. Отбор проб реакционной массы (1 мл) проводили с интервалом 20 мин. Перед фотометрическим определением растворов отстаивали для отделения частиц диоксида титана.

Результаты и обсуждение

Однородность распределения оксихлоридов титана по высоте слоя – первый вопрос, возникающий при проведении экспериментов с потоком паров тетрахлорида титана через слой целлюлозы. В табл. 1 приведены данные по зависимости зольности образцов нитей, обработанных $TiCl_4$, в зависимости от высоты расположения слоя волокон в реакторе.

Полученные результаты демонстрируют, что в изученных условиях содержание титана в титанцеллюлозных образцах хотя и меняется по высоте слоя, но не принципиально: стандартная девиация находится на уровне 20 отн. % от среднего значения. Отсутствие больших различий в содержании титана в слоях, приближенных к источнику тетрахлорида титана и отделенных от него слоями целлюлозы, показывает, что хемосорбция $TiCl_4$ целлюлозой протекает сравнительно медленно по сравнению со скоростью диффузии паров реагента через слой волокон. Иными словами, в изученных условиях процесс взаимодействия целлюлозы с парами тетрахлорида титана идет в режиме, близком к кинетическому. Количество полученного диоксида титана в пересчете на загруженный тетрахлорид, т.е. выход целевого продукта, составляет 70 стехиометрических процентов.

Морфология титанцеллюлозных волокон. На рис. 2 представлены микрофотографии волокон, полученных в паровой и жидкой фазах тетрахлорида титана с близкими содержаниями титана 1-2 мас. %. Морфология полученных образцов различается незначительно и определяется в первую очередь не способом обработки волокна, а количеством нанесенного на его поверхность титана (табл. 2): растрескивание пленки оксихлоридов титана усиливается с ростом их количества, т.е. толщины покрытия. С ростом количества нанесенного титана возрастает также отношение $Cl : Ti$ на поверхности от 0,21 до 0,41; эта закономерность прослеживалась и в статье [10], где при более высоких количествах нанесенного из жидкой фазы титана получены значения $Cl : Ti$ вплоть до 3.

Таблица 1. Зависимость содержания диоксида титана от высоты расположения слоя целлюлозы в реакторе

Высота расположения слоев, см	1,5-3,5	3,5-5,5	5,5-7,5	7,5-9,5	9,5-11,5	Сумма
Масса целлюлозы в слое, г	0,2913	0,2889	0,2832	0,2921	0,2917	1,447
Масса TiO_2 после отжига, мг	9,23	13,2	10,8	9,23	7,70	50,2
Содержание TiO_2 в образцах, мас. %	3,17	4,57	3,81	3,16	2,64	3,47± 0,74*

*Среднее значение и среднеквадратичное отклонение.

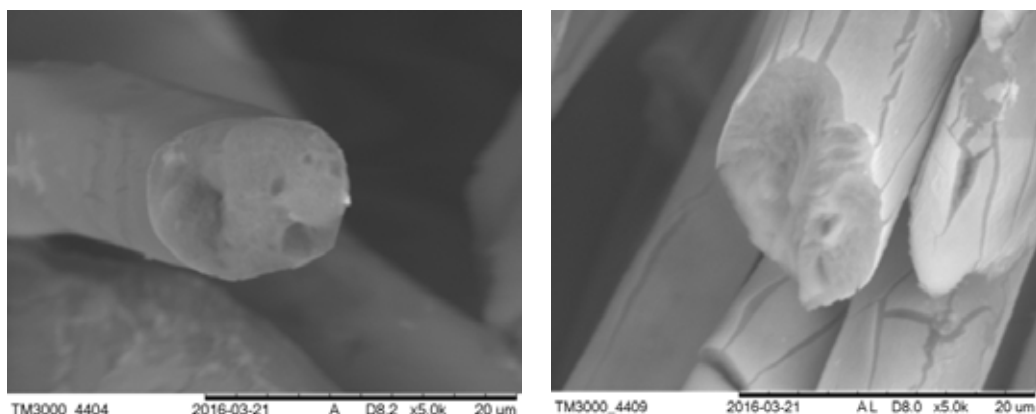


Рис. 1. РЭМ-изображения образцов хлопковой целлюлозы, обработанных TiCl_4 в паровой (слева) и в жидкой (справа) фазах

Таблица 2. Относительные атомные содержания элементов (%) в образце целлюлозы, обработанной TiCl_4 в паровой и жидкой фазах

Фаза TiCl_4	Пар	Пар	Жидкость	Жидкость
Ti	0,70	3,70	1,30	2,69
Cl	0,15	1,52	0,46	0,97
O	28,3	31,16 – 24,5	30,44 – 28	35,54 – 30,64
C	70,8	63,62	67,81	60,80
Cl/Ti, атом/атом	0,21	0,41	0,35	0,36

В табл. 2 представлены данные по элементному анализу поверхностного слоя волокон полученных композитов. Соотношения углерода и кислорода в образцах композитов и исходного волокна целлюлозы ($\text{C}:\text{H} = 68:32$) близки между собой, т.е. на уровне полуколичественного анализа обработка целлюлозы тетрахлоридом титана не сопровождается ее дегидратацией. Содержание титана в поверхностном слое близко к его общему содержанию, определенному по зольности (табл. 1, 2), так как глубина проникновения луча может достигать нескольких микрометров, что близко к толщине волокна.

Таким образом, процесс обработки целлюлозы парами TiCl_4 позволяет получать вполне однородные по объему загрузки волокнистые оксихлоридтитанцеллюлозные композиты с минимальным расходом тетрахлорида титана.

Строение диоксида титана, получаемого отжигом композита. Образцы волокон диоксида титана, получаемые отжигом оксихлоридтитанцеллюлозных композитов, почти не отличаются друг от друга независимо от того, использовалась ли жидкая или паровая фаза

$TiCl_4$ в процессе синтеза (рис. 2). Волокна TiO_2 образованы тонкими (порядка 100 нм) деформированными пленками, и диаметр этих волокон (4-6 мкм) примерно вдвое меньше диаметра исходных волокон титанцеллюлозного композита (10-12 мкм). Такая структура формируется, очевидно, вследствие неустойчивости тонкостенного цилиндра диоксида титана, изначально образующегося при выгорании целлюлозной основы. Более толстостенные трубки TiO_2 , образующиеся при нанесении около 10 мас. % оксида на целлюлозу, сохраняют форму исходного целлюлозного волокна [10].

Согласно данным рентгенофазового анализа волокна диоксида титана образованы фазой тетрагонального анатаза с незначительной примесью рутила (рис. 3). Они характеризуются удельной поверхностью по изотермам адсорбции азота по БЭТ 25,6 и по Лэнгмюру 35,5 m^2/g , средним диаметром пор по БЭТ – 12,2 нм, объемом пор диаметром менее 451 нм – 0,078 cm^3/g .

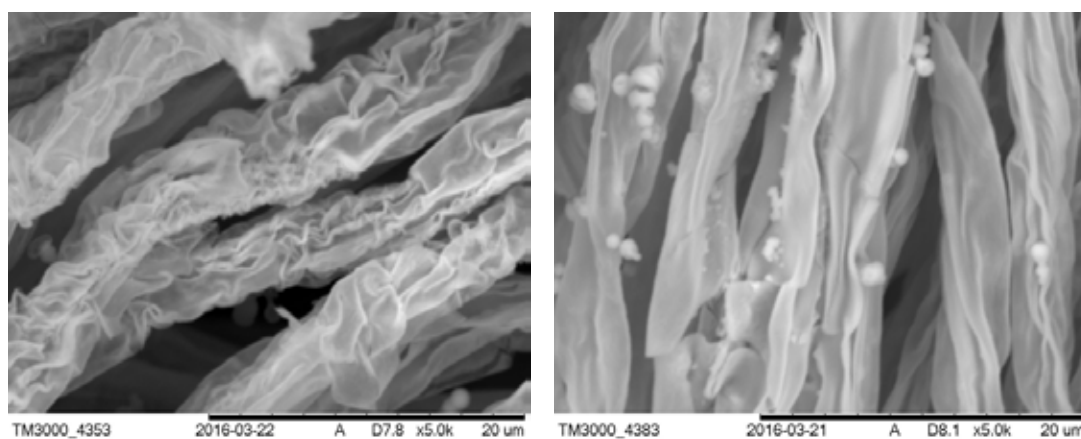


Рис. 2. РЭМ-изображения трубок диоксида титана, полученных отжигом целлюлозы, обработанной $TiCl_4$ в паровой (слева, 3,1 % TiO_2) и в жидкой (справа, 7,5 % TiO_2) фазах

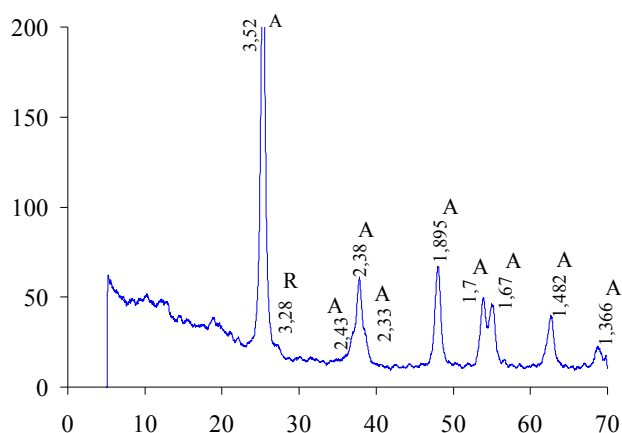


Рис. 3. Рентгенофазовая диаграмма образца отожженной на воздухе при 500 °С нити Ti /целлюлоза, полученной нанесением тетрахлорида титана в паровой фазе

Кинетика фотокаталитического окисления метиленового синего. На рис. 4 представлены кинетические зависимости оптической плотности растворов в процессе фотоокисления 0,001 М раствора метиленового синего кислородом, катализируемого образцами диоксида титана, полученного отжигом титанцеллюлозного композита, и образцом сравнения, полученным гидролизом тетрахлоридом титана в водном растворе [12]. Оба катализатора по активности весьма близки между собой. При изменении оптической плотности раствора в четыре раза скорость окисления почти не меняется, т.е. реакция имеет порядок по концентрации метиленового синего, близкий к нулю. Это указывает либо на диффузионный характер процесса (в этом случае его скорость определяется скоростью массопереноса кислорода к поверхности катализатора), либо на лимитирование скорости интенсивностью падающего на поверхность катализатора светового потока. В обоих вариантах объяснения вполне естественно совпадение скоростей окисления на обоих испытанных катализаторах.

Для дискриминации этих гипотез можно просто удалить реактор от лампы или, например, снизить концентрацию красителя в растворе и таким образом увеличить интенсивность проходящего через раствор к поверхности катализатора светового потока. Такие переходы от нулевого порядка по концентрации красителя к первому наблюдались ранее, например, при снижении концентрации красителя Сафранин-Т при его фотоокислении на диоксиде титана [13]. Действительно, при удвоении расстояния от реактора до лампы скорость фотокаталитического окисления падает в 3,6 раза, что приблизительно соответствует элементарной квадратичной зависимости освещенности объекта от расстояния до точечного источника (рис. 4).

При снижении концентрации метиленового синего от 1,0 до 0,5 мМ кинетическая кривая переходит от линейной формы (рис. 4) к экспоненциальной функции, т.е. первому порядку по концентрации красителя (рис. 5), а начальная скорость окисления (интервал 120-180 мин), оцениваемая по снижению оптической плотности раствора, возрастает примерно в два раза. Здесь следует отметить, что при окислении метиленового синего оптическая плотность его раствора в видимой области, естественно, падает, но в ультрафиолетовой, в диапазоне 200-400 нм, меняется незначительно [11].

Можно добавить также, что увеличение концентрации метиленового синего до 0,01 М приводит к прекращению окисления и связано это, очевидно, с практически полным поглощением потока ультрафиолетового излучения раствором, а не поверхностью катализатора.

Заключение

Полученные результаты показывают, что обработка целлюлозы парами тетрахлорида титана при комнатной температуре приводит к образованию тонких пленок оксихлоридов титана на поверхности волокна целлюлозы. Обработка целлюлозы в парах $TiCl_4$ позволяет многократно сократить его расход по сравнению с процессом нагревания целлюлозы в жидком тетрахлориде титана. Последующий отжиг композитов на воздухе дает возможность получать длинные (близкие по длине к исходным волокнам целлюлозы) волокна из диоксида титана (анатаз) диаметром 4-6 мкм, состоящие из пленок толщиной порядка 100 нм, сминающихся после удаления целлюлозы. Эта деформация приводит примерно к двукратному уменьшению поперечного

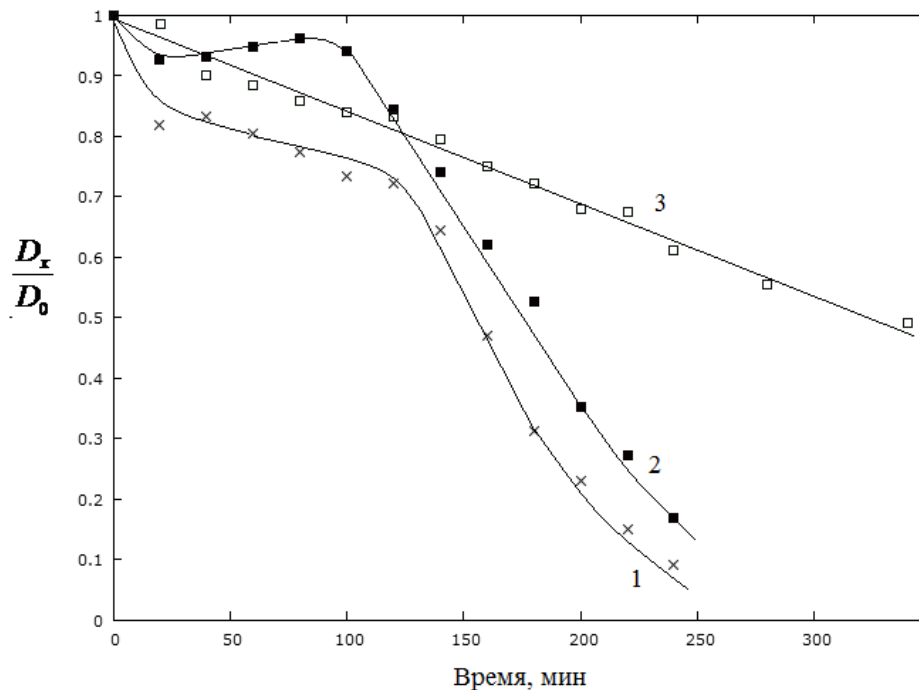


Рис. 4. Кинетические зависимости фотокаталитического окисления метиленового синего. Загрузка катализатора 25 мг, концентрация метиленового синего 0,001 М. Период 0-60 мин – установление сорбционного равновесия, период 60-120 мин – барботаж кислорода без освещения, далее – барботаж кислорода и освещение ртутной лампой. Кривые 1 и 3 – окисление на диоксиде титана, полученном отжигом титанцеллюлозного композита, кривая 2 – на анатазе, полученном гидролизом TiCl_4 в водном растворе. Расстояние от лампы до реактора: 10 см для кривых 1 и 2, и 20 см для кривой 3

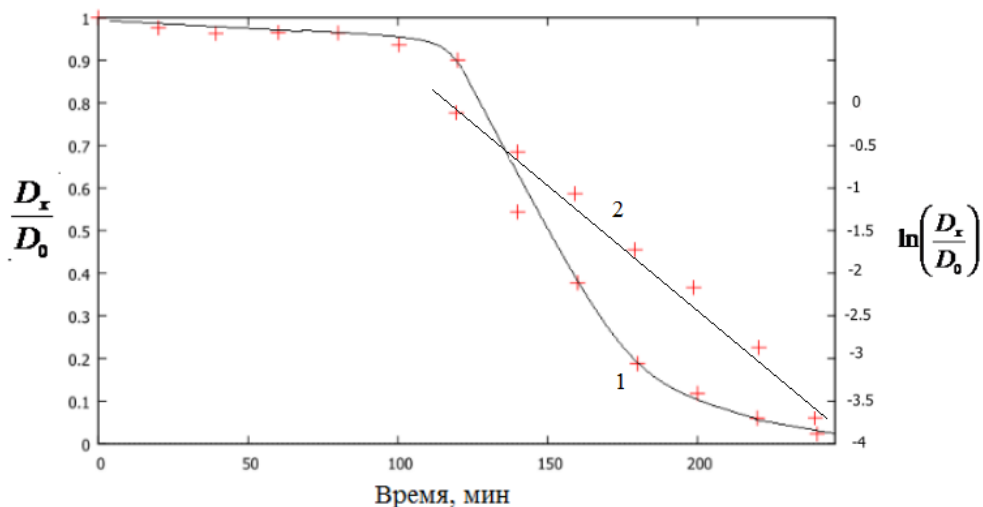


Рис. 5. Кинетика фотокаталитического окисления метиленового синего концентрацией 0,0005 М (линия 1). Загрузка катализатора – 25 мг диоксида титана, полученного отжигом титанцеллюлозного композита, расстояние от лампы до реактора 10 см. Период 0-60 мин – установление сорбционного равновесия, период 60-120 мин – барботаж кислорода без освещения, далее – барботаж кислорода и освещение ртутной лампой. Линия 2 – зависимость логарифма оптической плотности от времени, линейная анаморфоза для реакции первого порядка

размера волокна TiO_2 по сравнению с диаметром исходного волокна целлюлозы. Получаемые волокна диоксида титана активны в процессе фотокаталитического окисления метиленового синего кислородом.

Разработанные относительно простые методы получения полых волокон из диоксида титана могут быть полезны для создания новых процессов получения катализаторов, неорганических волокнистых сорбентов и конструкционных материалов.

Список литературы

1. Захарова Г.С., Волков В.Л., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов d-металлов: синтез и моделирование. *Успехи химии*. 2005. Т. 74. Вып. 7. С. 651-685. [Zakharova G.S., Volkov V.L., Ivanovskaya V.V., Ivanovskii A.L. Nanotubes and related nanostructures of d-metal oxides: synthesis and computer design. *Russ. Chem. Rev.* 2005. 74(7). P. 587–618 (In Russ.)].
2. Hsin-Hung Ou, Shang-Lien Lo. Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application. *Separation and Purification Technology*. 2007. Vol. 58. P. 179–191.
3. Uddin M.J., Cesano F., Bonino F., Bordiga S., Spoto G., Scarano D., Zecchina A. Photoactive TiO_2 films on cellulose fibres: synthesis and characterization. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2007. Vol. 189. P. 286–294.
4. Liu Xiaoyan, Gu Yuanqing, Huang Jianguo. Hierarchical, Titania-Coated, Carbon Nanofibrous Material Derived from a Natural Cellulosic Substance. *Chemistry-a European Journal*. 2010. Vol. 16. Iss. 26. P. 7730-7740.
5. Postnova I., Kozlova E., Cherepanova S., Tsybulya S., Rempel A., Shchipunov Y. Titania synthesized through regulated mineralization of cellulose and its photocatalytic activity. *RSC Advances*. 2015. Vol. 5. Iss. 12. P. 8544-8551.
6. Rahman M., Tajabadi F., Shooshtari L., Taghavinia N. Nanoparticulate hollow TiO_2 fibers as light scatterers in dye-sensitized solar cells: layer-by-layer self-assembly parameters and mechanism. *Chem. Phys. Chem.* 2011. Iss. 12. P. 966-973.
7. Animian M. Kh., Taghavinia N., Irajizad A., Mahdavi S.M., Chavoshi M., Ahmadian S. Highly porous TiO_2 nanofibers with a fractal structure. *Nanotechnology*. 2006. Vol. 17. P. 520-525.
8. Imai H., Matsuta M., Shimizu K., Hirashima H., Negishi N. Morphology transcription with TiO_2 using chemical solution growth and its application for photocatalysts. *Solid State Ionics*. 2002. Vol. 151. Iss. 1-4. P. 183-187.
9. Hider S., Marchessault R.H. Studies on Alcohol-Modified Transition Metal Polymerization Catalysts. II. Interaction of TiCl_4 with Cellulose and Model Compounds. *J. Polym. Science: Part C*. 1965. No. 11. P. 97-105.
10. Тарабанько В.Е., Смирнова М.А., Челбина Ю.В. Получение полых волокон диоксида титана взаимодействием тетрахлорида титана с хлопковой целлюлозой. Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2014. № 4. С. 493-502. [Tarabanko V.E., Smirnova M.A. and Chelbina Y.V. Obtaining of Hollow Fibers of Titanium Dioxide by Interaction of Titanium Tetrachloride with Cotton Cellulose. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2014. Vol. 4. P. 493-502. (In Russ.)]

11. Rafia Azmat and Ailiya Saeed. Catalytic degradation of methylene blue by nanostructured CrO(OH) prepared by hydrothermal method. *Eur. Chem. Bull.* 2014. Vol. 3(5). P. 417-421.

12. Шульга Ю.М., Кабачков Е.Н., Матюшенко Д.В., Куркин Е.Н., Домашнев И.А. Термостимулированные превращения в брукитсодержащих нанопорошках TiO₂, полученных гидролизом TiCl₄. *Журнал технической физики.* 2011. Т. 81. Вып. 1. С. 101-105. [Shul'ga Y.M., Kabachkov E.N., Matyushenko D.V., Kurkin E.N. Domashnev I.A. Thermally stimulated transformations in brookite-containing TiO₂ nanopowders produced by the hydrolysis of TiCl₄. *Technical Physics.* 2011. Vol. 81. Iss. 1. P. 101-105. (In Russ.)].

13. Сотникова Л.В., Дудникова Ю.Н., Степанов А.Ю., Бодак К.А., Владимиров А.А., Ларичев Т.А., Манина Т.С., Дягилев Д.В. Фотокаталитическая активность нанокристаллических порошков диоксида титана в реакции фотодеградации водорастворимых красителей. *Южно-сибирский научный вестник.* 2013. №1 (3). С. 47-52. [Sotnikova L.V., Dudnikova Y.N., Stepanov A.Y., Bodak K.A., Vladimirov A.A., Larichev T.A., Manina T.S., Dyagilev D.V. The photocatalytic activity of the nanocrystalline powders of titanium dioxide in the reaction of the photodegradation-soluble dyes. *South-Siberian scientific bulletin.* 2013. No. 1 (3). P. 47-52. (In Russ.)].