

ISSN 1561-8323 (Print)
ISSN 2524-2431 (Online)

ХИМИЯ
CHEMISTRY

УДК 544.77.051.5:544.526
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-3-207-213>

Поступило в редакцию 30.05.2024
Received 30.05.2024

**В. Б. Щербакова¹, Т. В. Свиридова², член-корреспондент Д. В. Свиридов²,
академик В. Е. Агабеков³**

¹*Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь*

²*Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь*

³*Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь*

**МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРНАЯ НАНОИНЖЕНЕРИЯ
ГЕТЕРООКСИДНЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$,
ОБЕСПЕЧИВАЮЩИХ АККУМУЛИРОВАНИЕ
ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО ЗАРЯДА**

Аннотация. Предложен механохимический метод получения композитных фотокатализаторов $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ тубулярной морфологии, базирующийся на использовании локализованного механического воздействия на смесь дисперсных оксидов. Показано, что поликонденсационное связывание наночастиц гидратированного диоксида титана в условиях действия контактной нагрузки 25–39 МПа приводит к образованию тубулярного TiO_2 . В случае механохимического воздействия на смесь оксидов титана и ванадия образование тубулярного TiO_2 сочетается с диспергированием оксида ванадия и его расщеплением на отдельные ламеллы. Результатом такой механохимической активации является формирование наногетеропереходов $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$, обеспечивающих эффективное разделение фотогенерированных зарядов и их накопление за счет редокс-превращений в фазе V_2O_5 . В случае композиционных фотокатализаторов $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ использование механохимического синтеза обеспечивает 2,5-кратное увеличение наведенной окислительной активности, являющейся результатом предварительного экспонирования.

Ключевые слова: фотокатализ, механохимия, нанотрубки диоксида титана, оксид ванадия

Для цитирования. Механохимическая структурная наноинженерия гетерооксидных фотокатализаторов $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$, обеспечивающих аккумуляцию фотоиндуцированного заряда / В. Б. Щербакова [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 3. – С. 207–213. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-3-207-213>

**Valentina B. Shcherbakova¹, Tatiana V. Sviridova², Corresponding Member Dmitry V. Sviridov²,
Academician Vladimir E. Agabekov³**

¹*A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

²*Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus*

³*Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

**MECHANOCHEMICAL STRUCTURAL NANOENGINEERING OF HETEROOXIDE PHOTOCATALYSTS
 $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ CAPABLE OF ACCUMULATING PHOTO-INDUCED CHARGES**

Abstract. The mechanochemical method yielding a composite photocatalyst $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ of tubular morphology under localized mechanic impact on a mixture of dispersed oxides has been proposed. It has been shown that under contact loading amounting to 25–39 MPa, tubular TiO_2 is growing due to bonding of hydrated oxide particles via polycondensation. In the case of a mixture of titania and vanadium oxides, the tubular structure growth is accompanied with dispersing V_2O_5 particles resulting in the release of free standing lamellae. The mechanochemical activation produces nanoheterojunctions $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ able to ensure an effective separation of photo-induced charges and their accumulation in redox active V_2O_5 . Employing mechanochemical activation for synthesis of a $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ composite photocatalyst results in 2.5-fold enhancement of the oxidation activity induced by preliminary photocatalyst exposure.

Keywords: photocatalysis, mechanochemistry, titania nanotubes, vanadium oxide

For citation. Shcherbakova V. B., Sviridova T. V., Sviridov D. V., Agabekov V. E. Mechanochemical structural nano-engineering of heterooxide photocatalysts $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ capable to accumulating photoinduced charges. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 3, pp. 207–213 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-3-207-213>

Введение. Среди интенсивно изучаемых в последнее время самодезинфицирующихся материалов и систем безреагентной дезинфекции [1–3] особенно перспективными представляются гетерооксидные фотокатализаторы с функцией запасания заряда, включающие наряду с фотогенерирующей составляющей (диоксид титана анатазной модификации) также аккумулирующую компоненту, роль которой выполняет редокс-активный оксид с высокой протонной проводимостью, способный захватывать фотогенерированные электроны (слоистый оксид ванадия, гексагональный триоксид молибдена и др.) [4–6]. В системах такого рода наличие межфазного разделения зарядов обеспечивает высокий квантовый выход первичного фотогенерационного процесса, а генерация пероксо-соединений в результате окисления молибден(ванадий)-водородных бронз, образующихся захватом фотоэлектронов, обеспечивает сохранение у поверхности фотокатализаторов окислительной и биоцидной активности в течение длительного времени (несколько часов) после прекращения облучения. Очевидно, что эффективность функционирования нано- и микрогетерогенных фотокатализаторов такого рода, для получения которых, как правило, используются различные комбинации золь-гель синтеза и химического осаждения [5; 6], в существенной степени определяется состоянием межфазных контактов. Ранее было показано [7], что использование механохимической активации для синтеза наноструктурированных фотокатализаторов $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ открывает возможность формирования фотокаталитических структурных элементов типа «ядро-оболочка» за счет механохимического переноса ламелей гексагонального MoO_3 на частицы TiO_2 . В то же время возможности традиционных методов механохимического синтеза, базирующихся на использовании мельничных устройств, применительно к синтезу наногетерогенных TiO_2 -содержащих фотокатализаторов существенно ограничены наличием значительных локальных термических воздействий, приводящих, в частности, к рекристаллизации анатазной диоксид-титановой компоненты с формированием нефоточувствительного брукита [7]. Альтернативным механохимическим методом, открывающим новые возможности по инициированию топохимических реакций и наноинженерии поверхности частиц фотокатализатора, является локализованное воздействие на них индентора, роль которого выполняет шарообразное тело, прокатываемое по слою дисперсного оксида [8]. В этих условиях механическое воздействие, гарантирующее отсутствие сопутствующих термических эффектов, может обеспечить эффективное управление морфологией оксидных фаз, входящих в состав наногетерогенного фотокатализатора. Цель настоящей работы состояла в рассмотрении возможности использования метода механохимического синтеза в условиях локализованного механического воздействия для повышения фотоактивности гетерооксидных катализаторов $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ и увеличения их способности к накоплению фотогенерированного заряда.

Материалы и методы исследования. В работе использовали ультрадисперсный TiO_2 в виде водного золя, полученный по методу [9] за счет использования процесса гидролиза тетраоксида титана в водно-аммиачной среде. Золь V_2O_5 синтезировали в сольвотермических условиях путем инкубирования 0,2 М раствора ванадиевой кислоты (получена методом ионного обмена [10]) при 100 °С в течение 240 мин. Золи высушивались при комнатной температуре, после чего полученные осадки индивидуального TiO_2 , а также смеси $\text{TiO}_2 : \text{V}_2\text{O}_5$ в мольном отношении 5 : 1, содержащие ~7 мас.% адсорбированной воды, подвергались механическому воздействию путем прокатывания по поверхности оксидного слоя стального шара со скоростью 1,7 см/с. Величина давления в зоне контакта шарового индентора составляла 25–39 МПа. Подвергшиеся механическому воздействию оксиды редиспергировались в водной среде под действием ультразвука и полученные золи наносились на поверхность глазурированных плиток методом центрифугирования. Толщина слоя нанесенного фотокатализатора составляла ~2 мкм.

Фотоиндуцированная окислительная активность пленок TiO_2 и $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ оценивалась по скорости деградации зондового красителя Родамин 6G, который наносился на поверхность фотокатализатора из водно-спиртового раствора в количестве $2 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot см⁻². За ходом окис-

ления Родамина 6G следили по величине отражения на длине волны 530 нм; значение отражения пересчитывали в величину, пропорциональную поверхностной концентрации красителя (Γ), с использованием формулы Кубелки–Мунка [9; 11]. Фотоиндуцированная окислительная активность определялась по степени деградации красителя как непосредственно в ходе УФ-облучения, так и в темновых условиях после экспонирования УФ-светом в течение 10 мин (в последнем случае краситель наносился на предварительно облученную поверхность фотокатализатора). Для УФ-облучения использовалась ртутная лампа высокого давления (длина волны 254 нм, интенсивность $20 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$).

Электронно-микроскопические исследования были выполнены с помощью сканирующего электронного микроскопа Leo-1420 (Carl Zeiss, Германия) и просвечивающего электронного микроскопа Leo-906E (Carl Zeiss, Германия). Рентгенофазовый анализ ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) проводился с использованием рентгеновского дифрактометра Bruker D8 ADVANCE. ИК-спектры были получены с помощью спектрометра Shimadzu IRTracer-100 (Япония).

Результаты и их обсуждение. По данным электронно-микроскопического исследования (рис. 1) диоксид-титановая фаза, полученная в процессе щелочного гидролиза тетраоксида титана, состоит из оксидных наночастиц размером 20 нм, которые образуют глобулярные агрегаты со средним размером ~ 2 мкм; рентгенофазовый анализ свидетельствует о том, что в этих условиях образуется анатаз с размером областей когерентного рассеяния 3–4 нм (оценка получена из величины уширения дифракционных пиков – рис. 2). Высушивание золя TiO_2 при комнатной температуре приводит к дальнейшему укрупнению агрегатов оксидных частиц, средний размер которых достигает 3,6 мкм (рис. 1).

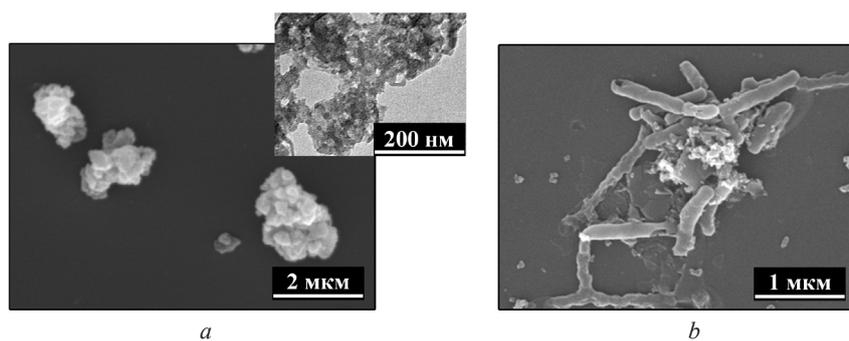


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения частиц TiO_2 : свежеполученных (а); после механохимического воздействия (б)

Fig. 1. EM images of TiO_2 particles after synthesis (a); after mechanochemical treatment (b)

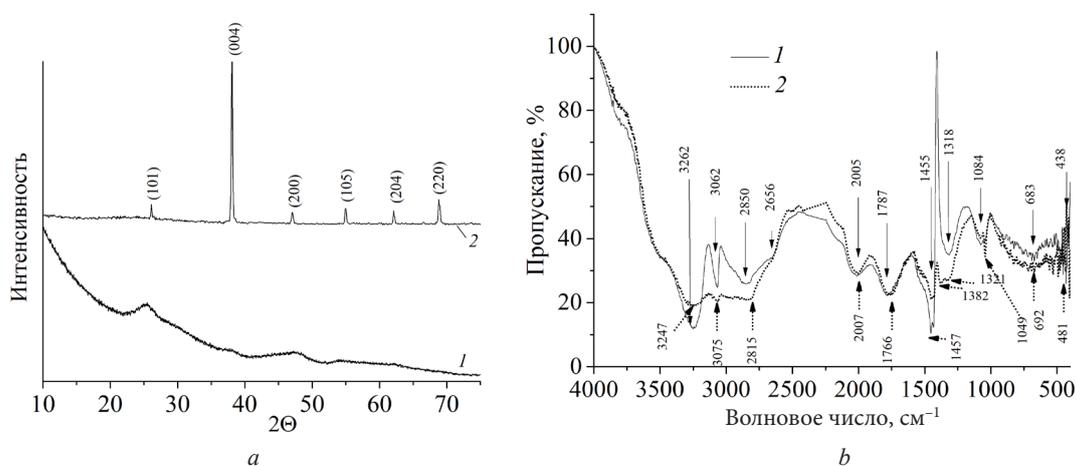


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы (а) и ИК-спектры (б) для дисперсного TiO_2 до (1) и после (2) механохимического воздействия

Fig. 2. XRD diffraction pattern (a) and IR spectra (b) for dispersed TiO_2 before (1) and after (2) mechanochemical treatment

Механохимическая активация приводит к укрупнению агрегатов TiO_2 с формированием тубуленоподобных структур с аспектным отношением, достигающим 7–20 (рис. 1). При этом наблюдается кристаллизация оксида с сохранением кристаллической структуры анатаза (рис. 2), а соотношение интенсивности рефлексов в рентгеновской дифрактограмме аналогично наблюдаемому в случае нанотрубок TiO_2 , полученных гидротермальным методом [12]. Отметим, что на дифрактограмме отсутствуют проявления примеси других кристаллических модификаций диоксида титана (прежде всего, рутила), которые, как правило, образуются при высоком давлении [12].

Механохимическое активирование в условиях локализованных нагрузок, таким образом, кардинально отличается от классического механохимического активирования с использованием шаровых мельниц, которое сводится преимущественно к диспергированию, сочетаемому с термическим отжигом [8]. Можно предположить, что в условиях действия высоких локальных давлений и при наличии эффективного теплоотвода в связи с использованием металлического индентора, создаются условия, близкие к условиям гидротермального синтеза, что обеспечивает рост кристаллических структур, вырожденных в двух направлениях (тубуленов, усов). При этом следует отметить, что продолжительность синтеза тубулярного диоксида титана в условиях локального механического воздействия составляет десятки минут в отличие от классического гидротермального синтеза, требующего десятки часов для выращивания оксидных тубуленов [13].

Приведенные на рис. 2 ИК-спектры свидетельствуют о том, что механохимическое активирование сопровождается ростом интенсивности полосы поглощения в области 690 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям связей Ti-O в объемной фазе оксида [14], и, таким образом, механостимулированная коалесценция частиц диоксида титана с образованием протяженных оксидных структур, сопровождающаяся формированием большого количества оксидных мостиков, происходит по поликонденсационному механизму. Протеканию поликонденсации должно способствовать образование в ходе механохимического синтеза высокоактивных неравновесных ОН-групп, деформационные колебания которых отчетливо проявляются в ИК-спектре в области $1050\text{--}1130\text{ см}^{-1}$ [15].

Фотокаталитическая активность пленок TiO_2 , полученных из тубулярных частиц, оказывается на 5–10 % выше активности пленок, полученных из гидrolитического золя TiO_2 (рис. 3),

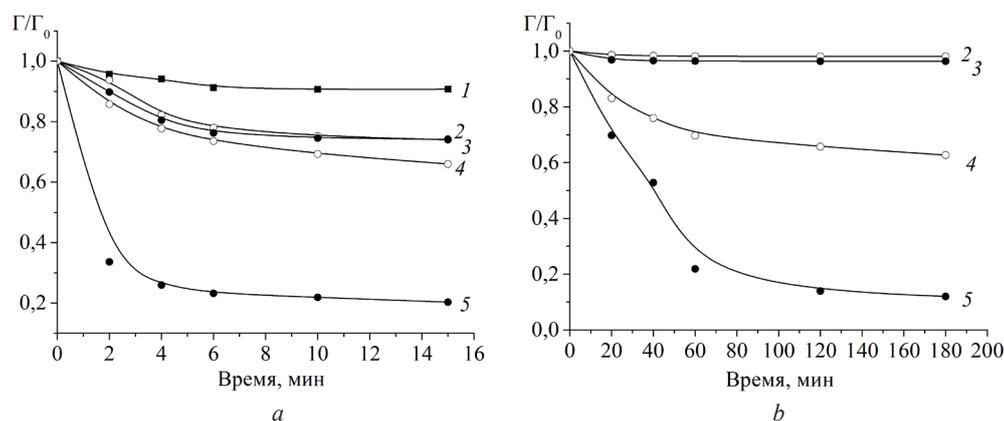


Рис. 3. Кинетические кривые окисления красителя Родамин 6G на поверхности: немодифицированной подложки (1), пленки TiO_2 , полученной из золя диоксида титана (2); пленки TiO_2 , полученной с использованием дисперсного диоксида титана, который был подвергнут механохимическому воздействию (3); пленки гетерооксидного композита $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$, полученного из зольей TiO_2 и V_2O_5 (4); пленки гетерооксидного композита $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$, полученного из зольей TiO_2 и V_2O_5 , смесь которых была подвергнута механохимическому воздействию (5). Кинетические кривые регистрировались: непосредственно в ходе УФ-облучения (a); в темновых условиях после экспонирования УФ-светом в течение 10 мин (b)

Fig. 3. Kinetic curves for oxidation of Rhodamine 6G at the surface of (1) non-modified substrate (glazed tile); (2) TiO_2 film obtained from TiO_2 sol; (3) TiO_2 film obtained from mechanochemically-treated dispersed TiO_2 ; (4) $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ film obtained from TiO_2 and V_2O_5 sols; (5) $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ heterooxide composite film obtained from mechanochemically-treated dispersed TiO_2 and V_2O_5 particles. Kinetic curves were obtained (a) under UV irradiation; (b) under dark conditions after 10-min pre-exposure with UV light

и, следовательно, механохимическое воздействие не приводит к повышению дефектности диоксид-титановой фазы и, соответственно, к росту эффективности рекомбинации фотогенерированных носителей. Дополнительным фактором, ответственным за рост фотоактивности, является образование при механохимическом активировании дополнительных гидроксильных групп, что проявляется в ИК-спектре (рис. 2) как повышение поглощения в области $3100\text{--}3650\text{ см}^{-1}$ [15].

Процессы трансформации диоксид-титановой фазы в условиях действия высоких контактных нагрузок на смесь частиц диоксида титана и оксида ванадия приводят не только к образованию протяженных оксидных структур в виде тубуленов TiO_2 , но также сопряжены с диспергированием частиц оксида ванадия с выделением отдельных ламелей (рис. 4). Из приведенных на рис. 3 кинетических кривых следует, что фотокаталитическая активность пленок $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$, полученных из подвергавшейся механохимической активации смеси частиц TiO_2 и V_2O_5 , в ~ 3 раза выше фотокаталитической активности пленок $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$, полученных с использованием оксидных фаз, не подвергавшихся механохимической активации, причем одновременно наблюдается увеличение наведенной окислительной активности более чем в 2,5 раза (продолжительная наведенная окислительная активность сохраняется в течение 3 ч). Таким образом, в гетерооксидных структурах $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$, полученных с использованием механохимической активации в условиях высоких контактных нагрузок, обеспечивается не только высокая эффективность первичного разделения фотогенерированных зарядов, но и создаются условия для накопления фотоиндуцированного заряда в результате редокс-превращений в фазе оксида ванадия. Можно предположить, что этому способствуют структурные особенности гетерооксидного композита $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$, построенного из тубуленов TiO_2 , формирующих плотные контакты с ламеллярным V_2O_5 .

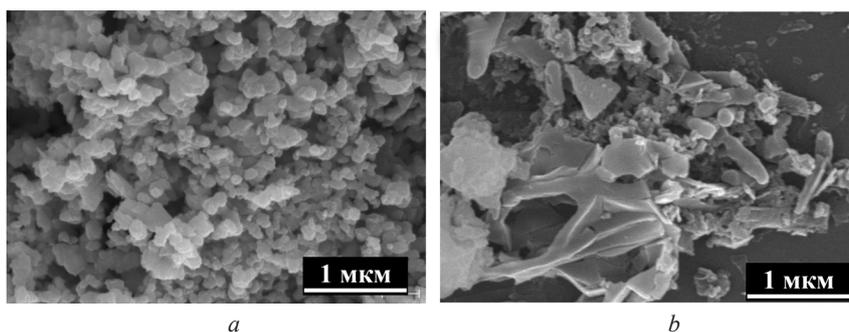


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения частиц V_2O_5 (a) и гетерооксидного композита $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$, полученного в условиях механохимической активации (b)

Fig. 4. SEM images of (a) V_2O_5 particles and (b) heterooxide $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ particles obtained via mechanochemical synthesis

Заключение. Показано, что в условиях механохимического воздействия при высоких контактных нагрузках обеспечивается эффективная трансформация габитуса частиц диоксид-титановой оксидной фазы, аналогичная структурным превращениям, протекающим при гидротермальном поликонденсационном синтезе, и приводящая к образованию тубуленов TiO_2 . Установлена возможность группового формирования наногетероструктур $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ на основе диоксида титана тубулярного строения и получение высокоэффективных фотокатализаторов аккумуляющего типа.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант X21-025).

Acknowledgements. The work was carried out with the financial support of the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant no. X21-025).

Список использованных источников

1. Fujishima, A. Titanium dioxide photocatalysis / A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk // J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews. – 2000. – Vol. 1, N 1. – P. 1–21. [https://doi.org/10.1016/s1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/s1389-5567(00)00002-2)
2. Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis / Z. Huang [et al.] // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. – 2000. – Vol. 130, N 2–3. – P. 163–170. [https://doi.org/10.1016/s1010-6030\(99\)00205-1](https://doi.org/10.1016/s1010-6030(99)00205-1)
3. Antibacterial activity of thin-film photocatalysts based on metal-modified TiO_2 and $\text{TiO}_2 : \text{In}_2\text{O}_3$ nanocomposite / E. V. Skorb [et al.] // Appl. Catal. B: Environmental. – 2008. – Vol. 84, N 1–2. – P. 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.03.007>

4. Reversible electron storage in an all-vanadium photoelectrochemical storage cell: Synergy between vanadium redox and hybrid Photocatalyst / D. Liu [et al.] // *ACS Catal.* – 2015. – Vol. 5, N 4. – P. 2632–2639. <https://doi.org/10.1021/cs502024k>
5. Nanoengineered thin-film $\text{TiO}_2/h\text{-MoO}_3$ photocatalysts capable to accumulate photoinduced charge / T. V. Sviridova [et al.] // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* – 2016. – Vol. 327. – P. 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.04.018>
6. 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 / T. V. Sviridova [et al.] // *Catal. Lett.* – 2019. – Vol. 149. – P. 1147–1153. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02706-w>
7. Структура и фотокаталитические свойства нанокompозитов $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ и $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$, полученных методом механохимической активации / А. И. Кокорин [и др.] // *Химическая физика.* – 2018. – Т. 37, № 4. – С. 100–106. <https://doi.org/10.7868/s0207401x1804012x>
8. Frišćić, T. Mechanochemistry for synthesis / T. Frišćić, C. Mottillo, H. M. Titi // *Angew. Chem.* – 2020. – Vol. 59, N 3. – P. 1018–1029. <https://doi.org/10.1002/anie.201906755>
9. Photocatalytic activity of $\text{TiO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$ nanocomposite films towards the degradation of arylmethane and azo dyes / E. V. Skorb [et al.] // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* – 2008. – Vol. 193, N 2–3. – P. 97–102. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.06.012>
10. Sviridova, T. V. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis / T. V. Sviridova, L. I. Stepanova, D. V. Sviridov // *Molybdenum: Characteristics, Production and Applications* / ed.: M. Ortiz [et al.]. – New York, USA, 2012. – P. 147–179.
11. Wedland, W. Reflectance Spectroscopy / W. Wedland, H. G. Hecht. – New York, 1966. – 298 p.
12. TiO_2 Nanotubes – annealing effects on detailed morphology and structure / S. P. Albu [et al.] // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2010. – Vol. 2010, N 27. – P. 4351–4356. <https://doi.org/10.1002/ejic.201000608>
13. Formation of titanium oxide nanotube / T. Kasuga [et al.] // *Langmuir.* – 1998. – Vol. 14, N 12. – P. 3160–3163. <https://doi.org/10.1021/la9713816>
14. Mohamed, M. M. Synthesis, characterization and catalytic properties of titania-silica catalysts / M. M. Mohamed, T. M. Salama, T. Yamaguchi // *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2002. – Vol. 207, N 1–3. – P. 25–32. [https://doi.org/10.1016/s0927-7757\(02\)00002-x](https://doi.org/10.1016/s0927-7757(02)00002-x)
15. Panayotov, D. A. Depletion of conduction band electrons in TiO_2 by water chemisorption – IR spectroscopis studies of the independence of Ti–OH frequencies on electron concentration / D. A. Panayotov, J. T. Yates // *Chem. Phys. Letters.* – 2005. – Vol. 410, N 1–3. – P. 11–17. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.03.146>

References

1. Fujishima A., Rao T. N., Tryk D. A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2000, vol. 1, no. 1, pp. 1–21. [https://doi.org/10.1016/s1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/s1389-5567(00)00002-2)
2. Huang Z., Maness P.-C., Black D. M., Wolfrum E. J., Smolinski S. L., Jacoby W. A. Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2000, vol. 130, no. 2–3, pp. 163–170. [https://doi.org/10.1016/s1016-6030\(99\)00205-1](https://doi.org/10.1016/s1016-6030(99)00205-1)
3. Skorb E. V., Antonouskaya L. I., Belyasova N. A., Shchukin D. G., Möhwald H., Sviridov D. V. Antibacterial activity of thin-film photocatalysts based on metal-modified TiO_2 and $\text{TiO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$ nanocomposite. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, vol. 84, no. 1–2, pp. 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.03.007>
4. Liu D., Zi W., Sajjad S. D., Hsu C., Shen Y., Wei M., Liu F. Reversible electron storage in an all-vanadium photoelectrochemical storage cell: Synergy between vanadium redox and hybrid photocatalyst. *ACS Catalysis*, 2015, vol. 5, no. 4, pp. 2632–2639. <https://doi.org/10.1021/cs502024k>
5. Sviridova T. V., Sadovskaya L. Yu., Shchukina E. M., Logvinovich A. S., Shchukin D. G., Sviridov D. V. Nanoengineered thin-film $\text{TiO}_2/h\text{-MoO}_3$ photocatalysts capable to accumulate photoinduced charge. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2016, vol. 327, pp. 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.04.018>
6. Sviridova T. V., Sadovskaya L. Yu., Konstantinova E. A., Belyasova N. A., Kokorin A. I., Sviridov D. V. 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, vol. 149, pp. 1147–1153. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02706-w>
7. Kokorin A. I., Sviridova T. V., Kolbanov I. V., Sadovskaya L. Yu., Degtyarev E. N., Vorobieva G. A., Streletskii A. N., Sviridov D. V. Structure and photocatalytic properties of $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ and $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ nanocomposites obtained by mechanochemical activation. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2018, vol. 12, pp. 330–335. <https://doi.org/10.1134/s1990793118020173>
8. Frišćić T., Mottillo C., Titi H. M. Mechanochemistry for synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, vol. 59, no. 3, pp. 1018–1029. <https://doi.org/10.1002/anie.201906755>
9. Skorb E. V., Ustinovich E. A., Kulak A. I., Sviridov D. V. 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, vol. 193, no. 2–3, pp. 97–102. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.06.012>
10. Sviridova T. V., Stepanova L. I., Sviridov D. V. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis. Ortiz M., Herrera T. H. (ed.). *Molybdenum: Characteristics, Production and Applications*. New York, USA, 2012, pp. 147–179.
11. Wedland W., Hecht H. G. *Reflectance Spectroscopy*. New York, 1966. 298 p.
12. Albu S. P., Tsuchiya H., Fujimoto S., Schmuki P. TiO_2 Nanotubes – annealing effects on detailed morphology and structure. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, vol. 2010, no. 27, pp. 4351–4356. <https://doi.org/10.1002/ejic.201000608>

13. Kasuga T., Hiramatsu M., Hoson A., Sekino T., Niihara K. Formation of titanium oxide nanotube. *Langmuir*, 1998, vol. 14, no. 12, pp. 3160–3163. <https://doi.org/10.1021/la9713816>
14. Mohamed M. M., Salama T. M., Yamaguchi T. Synthesis, characterization and catalytic properties of titania-silica catalysts. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, vol. 207, no. 1–3, pp. 25–32. [https://doi.org/10.1016/s0927-7757\(02\)00002-x](https://doi.org/10.1016/s0927-7757(02)00002-x)
15. Panayotov D. A., Yates J. T. Depletion of conduction band electrons in TiO₂ by water chemisorption – IR spectroscopic studies of the independence of Ti–OH frequencies on electron concentration. *Chemical Physics Letters*, 2005, vol. 410, no. 1–3, pp. 11–17. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.03.146>

Информация об авторах

Щербакова Валентина Борисовна – мл. науч. сотрудник. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: valya1998@mail.ru.

Свиридова Татьяна Викторовна – д-р хим. наук, профессор. Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220050, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sviridova@bsu.by.

Свиридов Дмитрий Вадимович – член-корреспондент, д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой. Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220050, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sviridov@bsu.by.

Агабеков Владимир Енокович – академик, д-р хим. наук, профессор, заведующий отделом. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Скорины, 36, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: agabekov@ichnm.by.

Information about the authors

Shcherbakova Valentina B. – Junior Researcher. A. V. Lukov of Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: valya1998@mail.ru.

Sviridova Tatiana V. – D. Sc. (Chemistry), Professor. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sviridova@bsu.by.

Sviridov Dmitry V. – Corresponding Member, D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Department. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sviridov@bsu.by.

Agabekov Vladimir E. – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Department. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, Skorina Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: agabekov@ichnm.by.