

## Кинетика адсорбции и фотокаталитического разложения диазокрасителя нанокompозитом ZnO–MgO

© Д.В. Булыга<sup>1</sup>, С.К. Евстропьев<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Университет ИТМО,  
197101 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),  
190013 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> НПО „ГОИ им. С.И. Вавилова“,  
192171 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: dmbulyga@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.04.2022 г.

В окончательной редакции 06.06.2022 г.

Принята к публикации 08.06.2022 г.

Осуществлен синтез нанокompозита ZnO–MgO модифицированным методом Печини, методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии исследованы его кристаллическая структура и морфология. Проведено изучение кинетики процессов адсорбции диазокрасителя и его фотокаталитического разложения на поверхности нанокompозита. Показано, что скорость адсорбции красителя из водного раствора описывается кинетическим уравнением первого порядка. Применение нанокompозита позволяет значительно увеличить эффективность УФ обработки воды и очистки ее от молекул красителя. При этом наблюдается некоторое отклонение экспериментальных значений скорости процесса фоторазложения красителя от величин, соответствующих кинетическому уравнению первого порядка, традиционно и широко используемого для описания кинетики фотокатализа.

**Ключевые слова:** фотокатализ, адсорбция, ZnO–MgO, нанокompозит, кинетика.

DOI: 10.21883/OS.2022.09.53309.3617-22

### Введение

Загрязнение водных сред является одной из главных экологических проблем мирового масштаба. В задаче очистки водных сред могут быть использованы различные подходы, такие как осаждение, озонирование, адсорбция, ионный обмен [1]. Фотокаталитическое разложение органических загрязнителей является одним из наиболее перспективных методов очистки водных сред, так как оно позволяет разлагать органические вещества до неорганических оксидов (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>).

Под действием УФ излучения в некоторых полупроводниковых оксидах (ZnO, TiO<sub>2</sub>) происходит процесс генерации активных форм кислорода (в том числе свободных радикалов), которые обладают высокой химической активностью и легко вступают в реакцию с органическими загрязнителями [2,3]. Оксид цинка, помимо изготовления скинтилляторов, также используется в качестве антибактериального и фунгицидного агента [4,5].

Процесс генерации активных форм кислорода происходит на поверхности материала, поэтому использование полупроводниковых наночастиц ZnO позволяет повысить эффективность фоторазложения загрязнителей. Модификация свойств нанокристаллического ZnO, таких как ширина запрещенной зоны и спектр поглощения, может осуществляться путем введения в структуру материала легирующих добавок [6–8].

Наличие структурных дефектов также оказывает существенное влияние на оптические, электрические и фотокаталитические свойства ZnO [9,10]. Для оксида цинка характерны такие структурные дефекты, как кислородные вакансии (V<sub>o</sub>), межрешеточный цинк (Zn<sub>i</sub>) и водород (H<sub>i</sub>) [11,12]. Контролируемое изменение концентрации дефектов позволяет получить материал с новыми свойствами, например с увеличенным поглощением в видимой части спектра или с проводимостью *n*-типа.

Для многих задач, таких как спекание керамики на основе ZnO, требуется термообработка материала при высоких температурах. Однако при нагревании структурные дефекты в чистом ZnO исчезают, что может привести к изменению свойств материала. Введение легирующих добавок в ходе синтеза материала позволяет получить дефекты в структуре ZnO, обладающие более высокой температурной стабильностью [13,14]. Ионы с большим или меньшим ионным радиусом замещают Zn<sup>2+</sup> в структуре ZnO, что приводит к искажению кристаллической решетки и формированию структурных дефектов, обладающих высокой термической стабильностью.

Нанокристаллические порошки могут быть получены при помощи гидротермального синтеза [15], полимерно-солевым методом [16] или золь-гель-методом [17]. Свойства полученного материала зависят от метода синтеза. Модифицированный метод Печини является разновидностью золь-гель-метода. Синтез нанокристаллического

Химический состав исходного раствора

Нитрат магния	Нитрат цинка	ПВП	Лимонная кислота	Вода
0.42%	2.38%	2.27%	2.27%	92.66%

порошка  $Gd_2O_3$  при помощи данного метода был описан в [18]. При синтезе наноматериалов модифицированным методом Печини лимонная кислота используется в качестве хелатирующего агента, поливинилпирролидон (ПВП) играет роль стабилизатора, а также органического топлива, повышающего дисперсность синтезируемого материала за счет выделения большого объема газообразных продуктов реакции в ходе термообработки. Основное отличие предлагаемого метода от классического метода Печини заключается в отсутствии этиленгликоля в составе исходных растворов, а также в наличии водорастворимого полимера (ПВП), играющего роль второго стабилизатора наряду с лимонной кислотой.

Целями настоящей работы является синтез нанокристаллического порошка  $ZnO-MgO$ , содержащего структурные дефекты, модифицированным методом Печини и исследование адсорбционных и фотокаталитических свойств полученного материала.

## Материалы и методы

Химический состав исходного раствора представлен в таблице. Концентрация оксида магния в конечном продукте ( $ZnO-MgO$ ) составляет 10 mass%. В качестве исходных реагентов были использованы нитрат цинка 6-водный (ХЧ, Ленреактив), нитрат магния 6-водный (ХЧ, Ленреактив), лимонная кислота (ХЧ, Ленреактив), ПВП и дистиллированная деионизированная вода.

Массы нитратов цинка и магния, рассчитанные для получения 25 g конечного продукта, были растворены в 50 ml воды, 5 g ПВП были растворены в 100 ml воды, 5 g лимонной кислоты — в 50 ml воды. Затем к раствору солей были добавлены растворы ПВП и лимонной кислоты, полученная смесь была нагрета до  $70^\circ C$  и выдержана при данной температуре при перемешивании с помощью магнитной мешалки. Полученный раствор был высушен при температуре  $70^\circ C$  в сушильном шкафу, полученная полимерно-солевая композиция была подвергнута термообработке при температуре  $550^\circ C$  в течение 2 h в электрической муфельной печи с вытяжкой.

Рентгеновские дифрактограммы синтезированного порошка были получены при помощи рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV, морфология частиц порошка была исследована при помощи сканирующего электронного микроскопа Tesla BS-301.

Исследование адсорбционной активности синтезированного порошка производилось следующим образом. В кварцевую кювету с 3 ml раствора органического красителя Chicago Sky Blue (CGB) были помещены

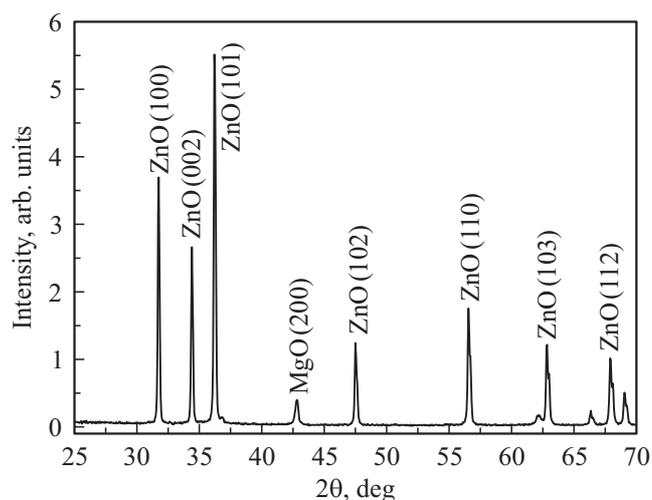


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма порошка  $ZnO-MgO$ .

20 mg исследуемого порошка. Содержание красителя в исходных растворах составляло 9 mg/l. Этот краситель применялся ранее в [19–23] для оценки фотокаталитических свойств материалов. В водных растворах красителя наблюдается интенсивная полоса поглощения с максимумом  $\lambda_{max} = 612$  nm. В [24] была приведена экспериментально определенная зависимость оптической плотности водных растворов CSB на этой длине волны от концентрации красителя. В настоящей работе эта зависимость была использована для определения концентрации красителя в исследуемых растворах.

Затем при помощи спектрофотометра были зарегистрированы спектры поглощения с временным интервалом 7.5 min (с учетом времени измерения). При помощи калибровочной кривой (зависимости оптической плотности раствора от концентрации красителя) по закону Бугера–Ламберта–Бэра было рассчитано изменение концентрации в ходе адсорбции красителя порошком. На основании полученных данных была построена временная зависимость изменения концентрации раствора (кинетическая кривая).

Исследование фотокаталитической активности проводилось по аналогичной методике. Кварцевая кювета с раствором красителя и порошком облучалась в течение 5 min УФ излучением, регистрация спектров поглощения производилась в течение 2.5 min. На основании полученных данных была построена кинетическая кривая процесса фотокаталитического разложения красителя в растворе.

Регистрация спектров поглощения осуществлялась при помощи спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 650 UV/VIS, в качестве источника УФ излучения использовалась ртутная лампа.

Спектры люминесценции синтезированных материалов были зарегистрированы при помощи спектрофлуориметра Perkin Elmer LS50B.

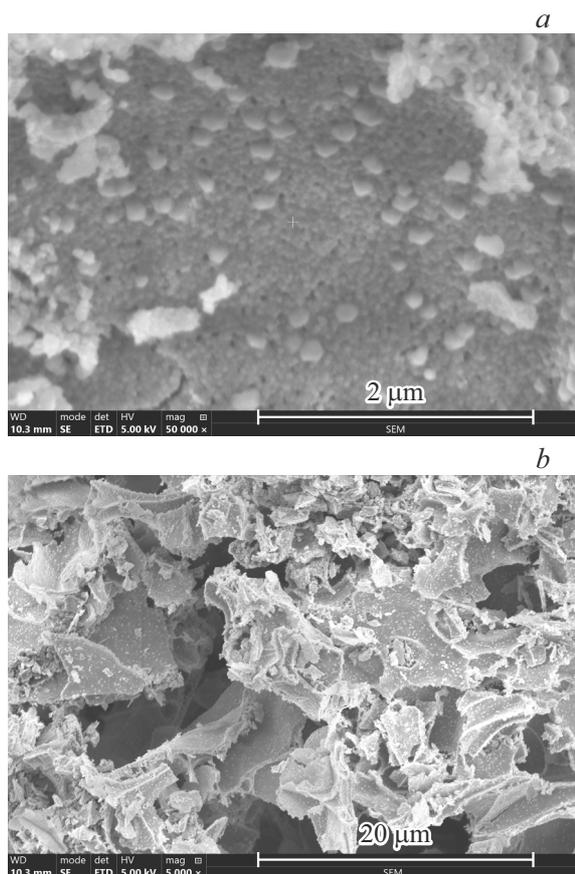


Рис. 2. СЭМ-изображения частиц порошка ZnO–MgO.

## Экспериментальные результаты и обсуждение

### Структура и морфология частиц порошка ZnO–MgO

На рис. 1 представлена рентгеновская дифрактограмма порошка ZnO–MgO. Большая часть наблюдаемых пиков принадлежит фазе ZnO, один слабый пик соответствует фазе оксида магния, что свидетельствует об образовании малого количества данного вещества.

Средний размер нанокристаллов был рассчитан по формуле Шеррера (1):

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \chi}, \quad (1)$$

где  $D$  — средний размер нанокристаллов,  $K$  — константа, зависящая от формы частиц,  $B$  ширина на полувысоте наиболее интенсивного пика,  $\chi$  — угол Брэгга [25]. Согласно расчетам, средний размер нанокристаллов составляет 78 nm.

СЭМ-изображения частиц синтезированного порошка представлены на рис. 2.

Согласно данным СЭМ, синтезированный порошок состоит из агрегированных наночастиц размером 70–150 nm. Учитывая, что большая часть наночастиц

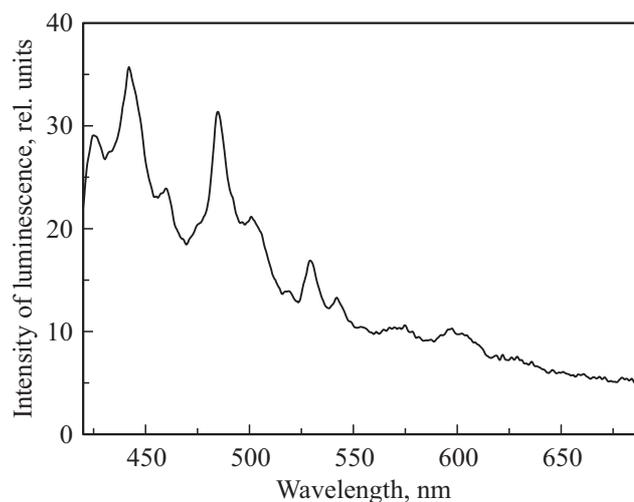


Рис. 3. Спектр люминесценции наноккомпозита ZnO–MgO.

имеет размеры порядка 70–90 nm, полученный результат согласуется с данными, полученными путем расчета по формуле Шеррера.

### Люминесцентные свойства наноккомпозита ZnO–MgO

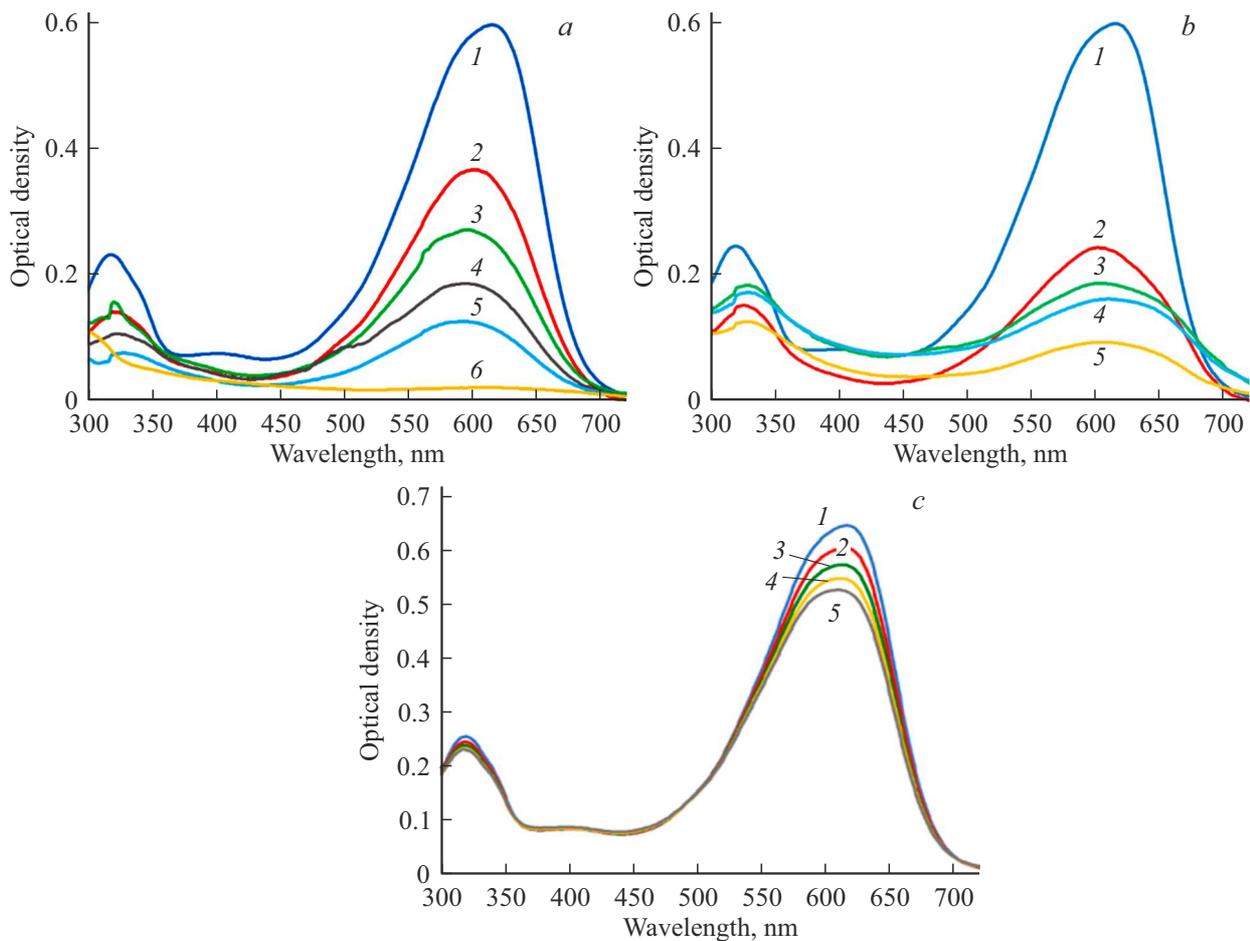
Спектр люминесценции синтезированного наноккомпозита ZnO–MgO представлен на рис. 3. Длина волны возбуждения 370 nm.

Спектр люминесценции состоит из экситонной полосы в УФ части спектра и полос в видимой части спектра, соответствующих структурным дефектам, характерным для оксида цинка. Влияние поверхностных дефектов на спектр люминесценции проявляется особенно сильно в нанокристаллическом ZnO в связи с высоким значением удельной поверхности [10,26]. Полосы люминесценции с максимумами около 415, 440 и 455 nm соответствуют межрешеточному цинку [27], полосы в области спектра 510–600 nm соответствуют кислородным вакансиям [10,28].

### Адсорбционная и фотокаталитическая активность

На рис. 4 приведены данные, иллюстрирующие изменение спектров поглощения водных растворов красителя в процессе его адсорбции наноккомпозитом (а), при его фоторазложении в растворе (b) и при его фотокаталитическом разложении (c). Видно, что во всех случаях не наблюдается изменения формы его спектров поглощения, а наиболее быстрые и существенные изменения в спектрах растворов наблюдаются при фотокаталитическом разложении красителя (рис. 4, c).

Данные по изменениям относительной концентрации красителя при его фоторазложении в растворе (кривая 1), в процессе его адсорбции на поверхности частиц наноккомпозита (кривая 2) и при фотокаталитическом



**Рис. 4.** Изменения спектров поглощения водных растворов красителя в процессе его адсорбции наноккомпозитом (а), фоторазложения (b) и при фотокаталитическом разложении (с). Продолжительность процессов а и с: исходный раствор (кривые 1), 7.75 (кривые 2), 15.50 (кривые 3), 23.25 (кривые 4), 31.00 (кривые 5), 2880.00 min (кривая 6). Продолжительность процесса при фоторазложении в растворе: исходный раствор (кривая 1), 5 (кривая 2), 10 (кривая 3), 15 (кривая 4), 20 min (кривая 5).

разложению представлены на рис. 5. Расчетные кривые  $C/C_0 = f(t)$ , соответствующие изменениям относительной концентрации в соответствии с уравнением (2), также приведены на этом рисунке.

Скорость обесцвечивания раствора при фотокаталитическом процессе определяется совокупным действием нескольких основных процессов:

- 1) фоторазложением красителя в жидкой фазе,
- 2) адсорбцией красителя на поверхности фотокатализатора,
- 3) фотокаталитическим разложением молекул красителя, адсорбированных на поверхности частиц фотокатализатора.

Процессы 2 и 3 являются последовательными, а фоторазложение красителя в жидкой фазе протекает независимо и одновременно с процессами 2 и 3.

#### Кинетика фотолиза красителя в жидкой фазе

Для формального описания кинетики фоторазложения различных органических веществ широко использует-

ся [29–38] кинетическое уравнение первого порядка

$$-\frac{dc}{dt} = kc, \quad (2)$$

которое после интегрирования приобретает вид

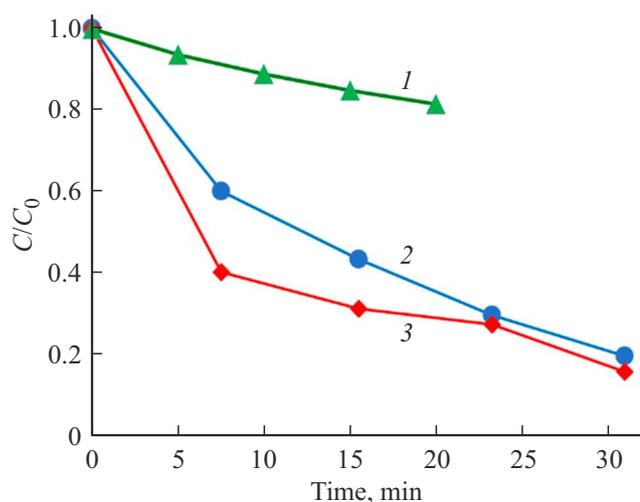
$$\frac{C}{C_0} = e^{-kt}, \quad (3)$$

где  $C_0$  и  $C$  — начальная и текущая концентрации красителя (mM),  $t$  — длительность процесса облучения (min) и  $k$  — константа скорости реакции ( $\text{min}^{-1}$ ).

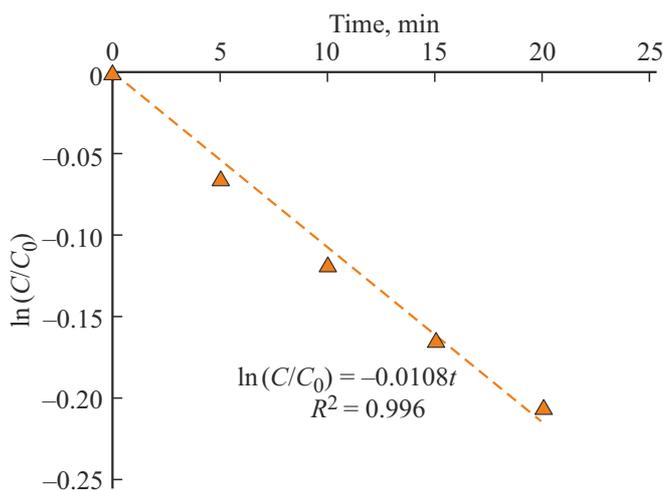
В определенной мере основанием для применения уравнений (2) и (3) может являться основной закон фотохимической кинетики, который может быть выражен уравнением [39]

$$-\frac{\partial C}{C} \frac{1}{\partial t} = K \frac{I}{h\nu^2}, \quad (4)$$

где  $I$  — интенсивность падающего света,  $h\nu$  — энергия фотона,  $C$  — концентрация молекул красителя,  $K$  —



**Рис. 5.** Зависимости относительной концентрации красителя при его фоторазложении в растворе (кривая 1), в процессе его адсорбции на поверхности частиц наноккомпозита (кривая 2) и при фотокаталитическом разложении (кривая 3).



**Рис. 6.** График зависимости  $\ln(C/C_0) = f(t)$  для процесса фоторазложения красителя в растворе.

фоточувствительность данной системы. При использовании в эксперименте стабильного источника излучения значение  $I/h\nu$  в правой части уравнения (3) является постоянным, а концентрация красителя в ходе фотохимической реакции изменяется экспоненциально.

На рис. 6 приведен график зависимости  $\ln(C/C_0) = f(t)$  для процесса фоторазложения красителя в растворе. Экспериментальные данные хорошо описываются линейной зависимостью с коэффициентом детерминации  $R^2 = 0.996$ . Это свидетельствует об адекватности кинетической модели, выражающей изменение скорости фоторазложения красителя в растворе уравнением первого порядка.

## Кинетика адсорбции

Кинетика процессов адсорбции органических веществ из растворов на поверхности твердых материалов является предметом исследований на протяжении многих лет. К настоящему времени предложено много кинетических моделей, в той или иной степени учитывающих отдельные особенности процессов и с различной точностью описывающих конкретные экспериментальные данные [39–46]. Адекватность описания экспериментальных данных кинетическими моделями оценивается по величине коэффициента детерминации  $R^2$  [46]. Среди кинетических моделей адсорбции, наиболее часто используемых при описании скорости фотокаталитических процессов, можно выделить модели псевдо-первого и псевдо-второго порядков.

На рис. 5 (кривая 1) приведена зависимость относительной концентрации красителя в суспензии от продолжительности процесса адсорбции порошком ZnO–MgO. Видно, что наиболее сильное изменение концентрации происходит в течение первых 10–15 мин процесса, и в дальнейшем скорость адсорбции существенно уменьшается.

Кинетическое уравнение псевдо-первого порядка, предложенное Лагергреном [39,45] и описывающее процесс адсорбции на поверхности твердых тел, может быть записано в виде [39,40,45]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_f(q_e - q_t), \quad (5)$$

где  $q_t$  (mM/g) — количество красителя, адсорбированного 1 g сорбента к моменту времени  $t$ ,  $q_e$  — равновесная адсорбционная емкость сорбента,  $k_f$  ( $\text{min}^{-1}$ ) — константа скорости адсорбции,  $t$  — продолжительность процесса адсорбции (min). Из уравнения видно, что по мере заполнения поверхности молекулами красителя скорость адсорбции уменьшается.

На рис. 7 приведена построенная на основании экспериментальных результатов зависимость  $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ . Видно, что эта зависимость близка к линейной, что позволяет сделать вывод о том, что скорость адсорбции диазокрасителя на поверхности наноккомпозита ZnO–MgO хорошо описывается кинетическим уравнением (5). Полученное значение коэффициента детерминации  $R^2 = 0.9954$  говорит о хорошем соответствии кинетической модели адсорбции псевдо-первого порядка экспериментальным значениям.

Определенное с помощью графика  $\ln(q_e - q_t) = f(t)$  (рис. 7, а) значение константы скорости адсорбции ( $k_f = 0.0558 \text{ min}^{-1}$ ) довольно велико. Аналогичные значения  $k_f$  наблюдались ранее в [47] для скорости адсорбции красителя метиленового синего на наночастицах ZnO.

Также для описания кинетики адсорбции часто используется уравнение псевдо-второго порядка

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2, \quad (6)$$

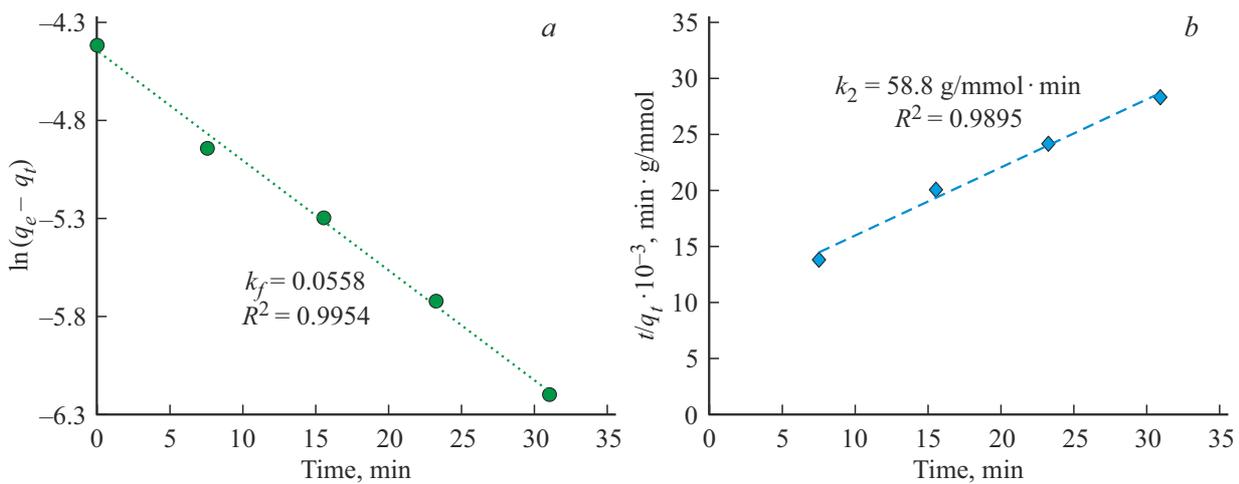


Рис. 7. Зависимости: (а)  $\ln(q_e - q_t) = f(t)$  и (б)  $t/q_t = f(t)$ .

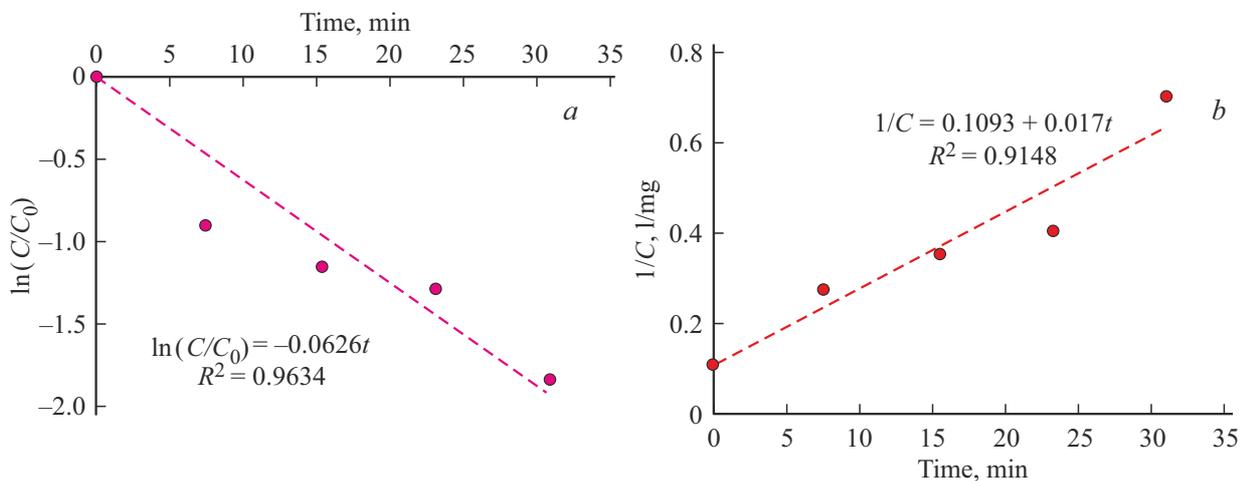


Рис. 8. Графики зависимостей  $\ln(C/C_0) = f(t)$  (а) и  $1/C = f(t)$  (б).

которое может быть записано в интегрированной форме [48–51,43,44]

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \quad (7)$$

где  $k_2$  — константа скорости адсорбции второго порядка,  $q_e$  — максимальная равновесная адсорбционная емкость фотокатализатора (mg/g),  $q_t$  — содержание адсорбированного красителя на поверхности фотокатализатора при времени  $t$  (mg/g). Эта модель описывает существенно более сильную зависимость скорости адсорбции от степени заполнения поверхности твердого материала молекулами красителя. График  $\frac{t}{q_t} = f(t)$  показал удовлетворительное соответствие экспериментальных данных уравнению (7) (рис. 7, б). Однако значение коэффициента детерминации  $R^2$  составило 0.9895, что меньше, чем было получено для кинетической модели псевдо-первого порядка (рис. 7, а).

Таким образом, можно сделать вывод о том, что кинетическая модель адсорбции псевдо-первого порядка

несколько лучше описывает полученные экспериментальные данные.

### Кинетика фотокаталитического разложения красителя

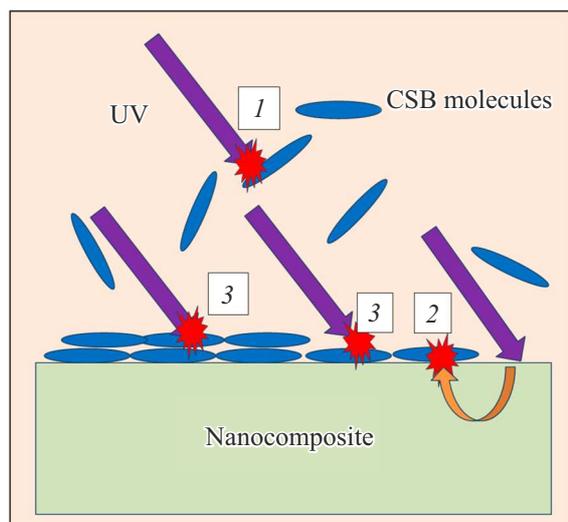
Кинетика фоторазложения азо-красителей обычно описывается моделью Ленгмюра–Хиншельвуда и аппроксимируется кинетическим уравнением [52,53]

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 K_a C^2 + K_a C, \quad (8)$$

где  $C$  — текущая концентрация красителя в момент времени  $t$ ,  $k_1$  — константа скорости процесса,  $K_a$  — константа адсорбционного равновесия.

При низкой концентрации красителя ( $C \ll 1$  мМ) уравнение (8) упрощается до уравнения псевдо-первого порядка скорости процесса [53,54]

$$\ln(C/C_0) = k_1 K_a t = k_{app} t, \quad (9)$$



**Рис. 9.** Иллюстративная схема фоторазложения красителя: 1 — фотолиз молекул красителя в растворе, 2 — фотокаталитическое разложение красителя на поверхности наноккомпозита, 3 — фотолиз адсорбированных молекул красителя.

где  $k_{app}$  — константа скорости псевдо-первого порядка.

На рис. 8, *a* приведен график зависимости  $\ln(C/C_0) = f(t)$ , построенный на основании экспериментальных данных. Видно, что линейная зависимость соответствует этим данным с коэффициентом детерминации  $R_2 = 0.9634$ , что близко к аналогичным литературным данным [31,47,55]. Можно отметить, что полученное значение  $k_{app} = 0.062 \text{ min}^{-1}$  несколько превосходит величину константы скорости фоторазложения красителя метиленового синего на наностержнях ZnO:Cr ( $0.043 \text{ min}^{-1}$ ), синтезированных и исследованных в [56].

Уравнение, используемое в кинетической модели фотокатализа псевдо-второго порядка реакции, может быть записано в виде [47]

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2 t, \quad (10)$$

где  $k_2$  — константа скорости фотокаталитической реакции псевдо-второго порядка. На рис. 8, *b* приведен график зависимости  $1/C = f(t)$ , из которого видно, что эта кинетическая модель хуже (по сравнению с моделью псевдо-первого порядка) соответствует экспериментальным данным, и величина коэффициента детерминации относительно невелика ( $R_2 = 0.9148$ ).

Нужно отметить, что отклонения экспериментальных результатов от данных, полученных при использовании кинетических моделей фоторазложения псевдо-первого и псевдо-второго порядков, весьма существенны (рис. 8).

По данным [24] изменение свободной энергии Гиббса  $\Delta G_{ad}$  при адсорбции CSB из раствора на поверхность наночастиц ZnO–Ag составляет  $-26 \text{ kJ/mol}$ , что близко к величине изменения  $\Delta G_{dim}$  при димеризации молекул этого красителя в растворах ( $-28 \text{ kJ/mol}$ ) ([57]). Близость

этих значений определяет возможность протекания процессов полимолекулярной („многослойной“) адсорбции одновременно с формированием первого слоя адсорбированных на поверхности наноккомпозита молекул красителя. Возможность протекания полимолекулярной адсорбции органических красителей на поверхности твердых оксидных материалов описана в литературе ([58]).

При высокой скорости адсорбции формирующиеся на поверхности наноккомпозита слои адсорбированных молекул красителя экранируют полупроводниковый материал от внешнего излучения, снижая эффективность фотокатализа. На рис. 9 приведена иллюстративная схема этого процесса. Согласно этой схеме, фоторазложению подвергаются молекулы красителя:

*a*) находящиеся в растворе (процесс 1, рис. 9); скорость разложения этих молекул хорошо описывается уравнениями (1) и (2),

*б*) адсорбированные на поверхности композита и окисляемые химически активными формами кислорода, выделяющимися полупроводниковым композитом под действием внешнего излучения (процесс 2, рис. 9).

*в*) адсорбированные на поверхности композита и разлагаемые прямым воздействием УФ излучения (процесс 3, рис. 9). Скорости процессов 1 и 3 фотолиза красителя без участия фотокатализатора близки. Эти фотохимические реакции протекают относительно медленно (рис. 5 (кривая 1) и рис. 6).

На начальных этапах процесса обесцвечивания раствора (первые 5–10 min облучения, рис. 5) концентрация молекул CSB, адсорбированных на поверхности композита, мала, их экранирующий эффект невелик, и значительный вклад в фоторазложение красителя вносит фотокаталитический механизм, характеризующийся относительно высокой скоростью и эффективностью. Однако по мере протекания процесса адсорбции экранирующий эффект слоя адсорбированных молекул возрастает, и быстрый фотокаталитический механизм разложения красителя сменяется значительно более медленным фотолизом адсорбированных молекул. Скорость обесцвечивания раствора при этом уменьшается и приближается к скорости адсорбции молекул красителя (продолжительность облучения 20–40 min, рис. 5). Предложенная схема позволяет объяснить наблюдаемое некоторое несоответствие экспериментальных данных известным и наиболее часто применяемым моделям кинетики фотокатализа.

## Выводы

На основе рассмотрения особенностей образования структурных дефектов в оксиде цинка и их существенного влияния на его фотокаталитические свойства был выбран химический состав твердого раствора на основе ZnO, модифицированного ионами  $\text{Mg}^{2+}$  и включающего соответствующие дефекты кристаллической структуры.

Наноккомпозит ZnO–MgO был синтезирован модифицированным методом Печини, и его морфология и структура были исследованы методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Изучение спектров люминесценции композита в видимой части спектра подтвердило наличие характерных структурных дефектов оксида цинка.

Исследование кинетики процессов адсорбции и фотокаталитического разложения диазокрасителя CSB показало, что синтезированный наноккомпозит обладает высокой эффективностью и скоростью удаления красителя из растворов. Экспериментальные данные удовлетворительно описываются кинетическими моделями псевдопервого порядка скорости процессов.

### Финансирование

Данное исследование было поддержано Российским научным фондом (грант № 20-19-00559).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] *Organic Pollutants—Monitoring, Risk and Treatment*, ed. by M. Nageeb (InTech, Rijeka, Croatia, 2013).
- [2] X. Chen, Z. Wu, D. Liu, Z. Gao. *Nanoscale Res. Lett.*, **12** (1), 1 (2017). DOI: 10.1186/s11671-017-1904-4
- [3] S.-Y. Lee, S.-J. Park. *J. Industrial and Engineering Chemistry*, **19** (6), 1761 (2013). DOI: 10.1016/j.jiec.2013.07.012
- [4] C. Karunakaran, V. Rajeswari, P. Gomathisankar. *Solid State Sciences*, **13** (5), 923 (2011). DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2011.02.016
- [5] A. Sierra-Fernandez, S.C. De la Rosa-García, L.S. Gómez-Villaba, S. Gómez-Cornelio, M.E. Rabanal, P. Quintana. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9** (29), 24873 (2017). DOI: 10.1021/acsami.7b06130
- [6] R. Saravanan, N. Karthikeyan, S. Govindan. *Advanced Materials Research*, **584**, 381 (2012). DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.584.381
- [7] S. Yadav, A. Mittal, S. Sharma. *Semiconductor Science and Technology*, **35**, 055008 (2020). DOI: 10.1088/1361-6641/ab7776
- [8] M. Zhang, G. Sheng, J. Fu, T. An, X. Wang, X. Hu. *Materials Lett.*, **59**, 3641 (2005). DOI: 10.1016/j.matlet.2005.06.037
- [9] L. Zheng, M. Liu, H. Zhang, Z. Zheng, Z. Wang, H. Cheng, P. Wang, Y. Liu, B. Huang. *Nanomaterials*, **11** (10), 2506 (2021). DOI: 10.3390/nano11102506
- [10] P.A. Rodnyi, K.A. Chernenko, I.D. Venevtsev. *Opt. Spectrosc.*, **125**, 372 (2018).
- [11] J.P. Wang, Z.Y. Wang, B.B. Huang, Y.D. Ma, Y.Y. Liu, X.Y. Zhang, Y. Dai. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 4024 (2012).
- [12] L.S. Liu, Z.X. Mei, A.H. Tang, A. Azarov, A. Kuznetsov, Q.K. Xue, X.L. Du. *Phys. Rev. B*, **93**, 235305 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.93.235305
- [13] A.A. Shelemanov, S.K. Evstropiev, A.V. Karavaeva, N.V. Nikonorov, V.N. Vasilyev, Y.F. Podruhin, V.M. Kiselev. *Mater. Chem. Phys.*, **276**, 125204 (2022). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.125204
- [14] V.E. Etacheri, R. Roshan, V. Kumar. *ACS Appl. Mater. Interfaced*, **4** (5), 2717 (2012). DOI: 10.1021/am300359h
- [15] A.N.P. Madathil, K.A. Vanaja, M.K. Jayaraj. *Intern. Society for Optics and Photonics*, **6639**, 66390J (2007). DOI: 10.1117/12.730364
- [16] A.A. Shelemanov, S.K. Evstropiev, V.M. Kiselev, N.V. Nikonorov. *Opt. Spectrosc.*, **129**, 1300 (2021). DOI: 10.1134/S0030400X21090198
- [17] J.N. Hasnidawani, H.N. Azlina, H. Norita, N.N. Bonnia, S. Ratim, E.S. Ali. *Procedia Chemistry*, **19**, 211 (2016). DOI: 10.1016/j.proche.2016.03.095
- [18] A. Moussaoui, D.V. Bulyga, S.K. Evstropiev, A.I. Ignatiev, N.V. Nikonorov, Y.F. Podruhin, R.V. Sadovnichii. *Ceramics International*, **47** (24), 34307 (2021). DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.08.341
- [19] S.K. Evstropiev, V.N. Vasilyev, N.V. Nikonorov, E.V. Kolobkova, N.A. Volkova, I.A. Boltenkov. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **134**, 45 (2018). DOI: 10.1016/j.cep.2018.10.020
- [20] I.S. Boltenkov, E.V. Kolobkova, S.K. Evstropiev. *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*, **367**, 458 (2018). DOI: 10.1016/j.photochem.2018.09.016
- [21] S.K. Evstropiev, L.V. Lesnykh, A.V. Karavaeva, N.V. Nikonorov, K.V. Oreshkina, L.Yu. Mironov, S.Yu. Maslennikov, E.V. Kolobkova, I.V. Bagrov. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **142**, 107587 (2019). DOI: 10.1016/j.cep.2019.107587
- [22] N.A. Volkova, S.K. Evstropiev, O.V. Istomina, E.V. Kolobkova. *Opt. Spectrosc.*, **124** (4), 489 (2018).
- [23] S. Noreen, U. Khalid, S.M. Ibrahim, T. Javed, A. Ghani, S. Naz, M. Iqbal. *J. Materials Research and Technology*, **9** (3), 5881 (2020). DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.03.115
- [24] A.S. Saratovskii, D.V. Bulyga, S.K. Evstrop'ev, T.V. Antropova. *Physics and Chemistry*, **48** (1), 10 (2022). DOI: 10.1134/S1087659622010126
- [25] A.L. Patterson. *Phys. Rev.*, **56** (10), 978 (1939).
- [26] H. Zeng, G. Duan, Y. Li, S. Yang, X. Xu, W. Cai. *Advanced Functional Materials*, **20** (4), 561 (2010). DOI: 10.1002/adfm.200901884
- [27] S. Vempati, J. Mitra, P. Dawson. *Nanoscale Research Lett.*, **7** (1), 1(2012).
- [28] D. Das, P. Mondal. *RSC Adv.*, **4**, 35735 (2014). DOI: 10.1039/C4RA06063F
- [29] G. Liao, W. He, Y. He. *Catalysts*, **9**, 502 (2019). DOI:10.3390/catal9060502
- [30] J. Araña, J.L. Martínez Nieto, J.A. Herrera Melián, J.M. Doña Rodríguez, O. González Díaz, J. Pérez Peña, O. Bergasa, C. Alvarez, J. Méndez. *Chemosphere*, **55** (6), 893 (2004). DOI: 10.1016/j.chemosphere.2003.11.060Get
- [31] X. Chen, Z. Wu, D. Liu, Z. Gao. *Nanoscale Res. Lett.*, **12**, 143(2017).
- [32] E.J. Wolfrum, J. Huang, D.M. Blake, P.C. Maness, Z. Huang, J. Fiest, W.A. Jacoby, *Environ. Sci. Technol.*, **36** (5), 3412 (2002). DOI: 10.1021/es011423
- [33] I.S. Boltenkov, E.V. Kolobkova, S.K. Evstropiev. *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*, **367**, 458 (2018). DOI: 10.106/j.photochem.2018.09.016

- [34] I.A. Majeed, W.J. Murray, D.W. Newton, S. Othman, W.A. A-Turk, *J. Pharm. Pharmacol.*, **39** (12), 1044 (1987). DOI: 10.1111/j.2042-7158.1987.tb03160.x
- [35] V.V. Venkata, P.H. Sadashivaiah. *Europ. J. Chem.*, **3** (2), 191 (2012). DOI: 10.5155/eurjchem.3.2.191-195.564
- [36] M.A. Johar, R.A. Afzal, A.A. Alazba, U. Manzoor. *Advances in Materials Science and Engineering*, **2015**, 934587 (2015). DOI: 10.1155/2015/934587
- [37] S.K. Evstropiev, L.V. Lesnykh, A.V. Karavaeva, N.V. Nikonorov, K.V. Oreshkina, L.Yu. Mironov, S.Yu. Maslennikov, E.V. Kolobkova, I.V. Bagrov. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **142**, 107587 (2019). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107587>
- [38] Z. Cheng, S. Zhao, L. Han. *Nanoscale*, **10**, 6892 (2018). DOI: 10.1039/c7nr09683f
- [39] А.Н. Теренин. *Фотохимия красителей и родственных органических соединений* (Наука, М., 1967), с. 101.
- [40] S. Lagergren. *Kungliga Sevenska Vetenskapakademiens Handlingar*, **24**, 1 (1898).
- [41] S. Kaur, S. Rani, R.K. Mahajan. *J. Chemistry*, **2013**, 628582 (2013). DOI: 10.1155/2013/628582
- [42] M.J. Weber, J. Morris. *ASCE J. Saint Engineering Division*, **89**, 31 (1963). DOI: 10.1061/JSEDAI.0000430
- [43] Y.S. Ho, G. McKay. *Process Saf. Environ. Protect*, **76B**, 183 (1998). DOI: 10.1205/095758298529326
- [44] Y.S. Ho, G. McKay. *Process Safety and Environmental Protection*, **76**, 332 (1998). DOI: 10.1205/095758298529696
- [45] S. Lagergren. *Kungliga Sevenska Vetenskapakademiens Handlingar*, **24**, 39 (1898).
- [46] О.О. Крижановская, Л.А. Синяева, С.И. Карпов, В.Ф. Семенов, Е.В. Бородин, Ф. Рёсснер. *Сорбционные и хроматографические процессы*, **14** (5), 784 (2014).
- [47] M. Irani, T. Mohammadi, S. Mohebbi. *J. Mex. Chem. Soc.*, **60** (4), 218 (2016).
- [48] Y.-S. Ho, *J. Hazard. Mater.*, **136** (3), 681 (2006). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.12.043
- [49] Y. Kuang, X. Zhang, S. Zhou. *Water*, **12**, 587 (2020). DOI: 10.3390/w12020587
- [50] J. P. Simonin. *Chem. Eng. J.*, **300**, 254 (2016). DOI:10.1016/j.cej.2016.04.079
- [51] J.C. Bullen, S. Slesongsom, K. Gallagher, D.J. Weiss. *Langmuir*, **37** (10), 3189 (2021). DOI: 10.1021/acs.langmuir.1c00142
- [52] V.I. Gaya, A.H. Abdullah, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **9**, 1 (2008). DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003
- [53] I.K. Konstantinou, T. A. Albanis. *Appl. Catalysis B: Environmental*, **49** (1), 1 (2004). DOI: 10.1016/j.apcatb.2003.11.010
- [54] V. Vimonses, M.N. Chong, B. Jin. *Microporous and Mesoporous Materials*, **132**, 201 (2010). DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.02.021
- [55] W. Liu, T. He, U. Wang, G. Ning, Z. Xu, X. Chen, X. Hu, Y. Wu, Y. Zhao. *Sci. Rep.*, **10**, 11903 (2020). DOI: 10.1038/s4158-020-68517-x
- [56] J. Chen, Y. Xiong, M. Duan, X. Li, J. Li, S. Fang, S. Qin, R. Zhang. *Langmuir*, **36** (2), 520 (2020). DOI: 10.1021/acs.langmuir.9b02879
- [57] L.C. Abbott, S.N. Batchelor, J. Oakes, J.R. Lindsay Smith, J.N. Moore. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 13786 (2004).
- [58] Н.Р. Сенаторова, Б.Д. Рыжиков. *Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия*, **29** (1), 43 (1988).