

02

Оптимизация химического состава и структуры фотокатализаторов системы ZnO—SnO₂—Fe₂O₃

© Д.А. Гаврилова^{1,2}, М.А. Гаврилова^{1,2}, Л.Л. Хомутичкина¹, С.К. Евстропьев^{1,2,3}, И.К. Мешковский¹

¹ Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013 Санкт-Петербург, Россия

³ АО „НПО ГОИ им. С.И. Вавилова“,
192171 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: amonobel@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.02.2024 г.

В окончательной редакции 10.03.2024 г.

Принята к публикации 07.04.2024 г.

Оптимизированы химический состав и структура фотокатализатора ZnO—SnO₂—Fe₂O₃ для сенсорных и медицинских приложений. Фотокаталитические материалы синтезированы жидкостным полимерно-солевым способом, их структура и химический состав исследованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, оптической и люминесцентной спектроскопии. Полученные композиты состоят из гексагональных кристаллов ZnO, тетрагональных кристаллов SnO₂ и шпинели ZnSn₂O₄. Ширина запрещенной зоны композитов составляет 3.17–3.24 eV. Кинетические зависимости адсорбции органического диазокрасителя Chicago Sky Blue из растворов на поверхности композитов хорошо описываются кинетическими уравнениями как псевдопервого, так и псевдвторого порядков. Кинетика фотокаталитического разложения красителя в растворах под действием как УФ, так и видимого света хорошо описывается кинетическим уравнением первого порядка. Показано, что добавки серебра позволяют заметно повысить адсорбционные и фотокаталитические свойства материалов системы SnO—SnO₂—Fe₂O₃.

Ключевые слова: нанокристаллы, гетероструктура, фотокатализ, адсорбция.

DOI: 10.61011/OS.2024.04.58220.6016-24

Введение

В настоящее время фотокаталитические материалы активно разрабатываются для различных практических приложений (солнечная и водородная энергетики, медицина, фотокаталитические установки для очистки и обеззараживания воздуха и водных сред и другие).

Генерация фотокатализатором под действием света химически активных форм кислорода (reactive oxygen species (ROS)) и их взаимодействие с окружающей средой является важнейшим механизмом фотокаталитических процессов [1–4]. Интенсивность фотогенерации ROS зависит как от параметров возбуждающего светового излучения, так и от химического состава, структуры и морфологии фотокаталитического материала [5,6].

Процессы адсорбции органических соединений на поверхности фотокатализаторов играют важную роль в фотокаталитических процессах и являлись предметом исследований во многих работах [5–9]. В [9] адсорбция органических соединений на поверхности фотокатализатора рассматривалась как первая стадия последовательных процессов, протекающих при их фотокаталитическом разложении.

Одним из наиболее распространенных направлений применения фотокаталитических процессов является

очистка воды от различных вредных органических соединений и ее обеззараживание от болезнетворных микроорганизмов. Поэтому в качестве критерия оценки эффективности фотокатализатора часто используется скорость фотокаталитического разложения органического красителя в водном растворе.

Многочисленными исследованиями было установлено, что при использовании различных фотокатализаторов кинетика фотокаталитического разложения органических соединений в большинстве случаев удовлетворительно описывается кинетическим уравнением псевдопервого порядка [6,8,9]. Это позволяет при близких условиях проведения фотокаталитических экспериментов (температура, концентрация растворов красителя, используемый источник света и др.) использовать в качестве критерия оценки эффективности фотокатализатора константу скорости разложения органического соединения.

Одним из актуальных направлений применения фотокаталитических материалов является детектирование газов и паров горючих органических веществ [10,11]. В некоторых работах фотокаталитическое детектирование горючих газов было основано на экзотермической реакции их окисления химически активными формами кислорода, генерируемыми фотокатализатором под дей-

Таблица 1. Навески исходных компонентов

Образец	Zn(NO ₃) ₂ , g	SnCl ₂ , g	Fe(NO ₃) ₃ , g	AgNO ₃ , g	ПВП, g
ZnSnFe	2.5000	0.1065	0.0679	—	—
ZnSnFe(ПВП)	2.5000	0.1065	0.0679	—	2.5000
ZnSnFeAg(ПВП)	2.5000	0.1065	0.0679	0.0239	2.5000

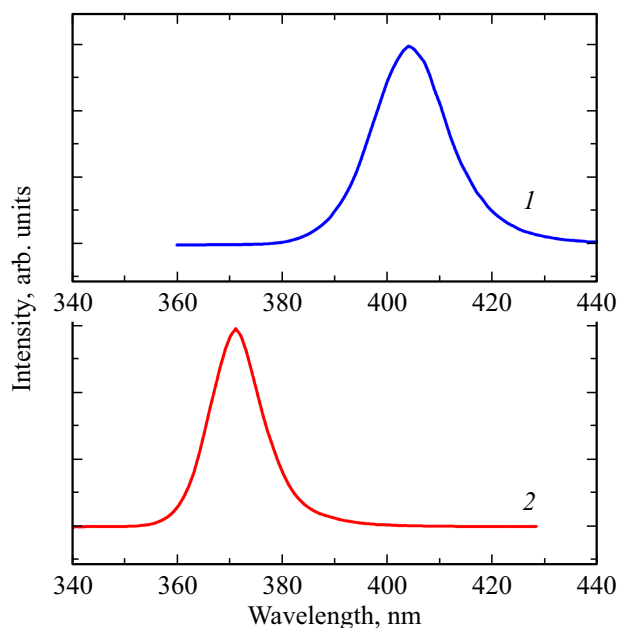


Рис. 1. Спектры излучения использованных в работе светодиодов: 1 — светодиод, излучающий синий свет ($\lambda_{\max} = 405$ nm); 2 — светодиод, излучающий в ближней УФ части спектра ($\lambda_{\max} = 375$ nm).

ствием света. В описанных в литературе детекторах в качестве фотокаталитических материалов были использованы композиты, содержащие благородные металлы (Pd [12,13], Pt [14]), что затрудняет широкое практическое использование этих устройств.

В [10] была описана методика оптического детектирования горючих газов, основанная на использовании разработанного в [15] фотокатализатора системы SnO–SnO₂–Fe₂O₃. Эффективность фотокаталитического детектирования газов в значительной мере определяется свойствами используемого фотокатализатора (спектральный диапазон чувствительности, способность к фотогенерации ROS). Поэтому оптимизация химического состава и структуры фотокатализатора является актуальным для развития оптических сенсоров горючих органических соединений. Целью настоящей работы являлась оптимизация химического состава и структуры фотокатализатора для повышения его адсорбционных и фотокаталитических свойств.

Известно, что небольшие добавки серебра к материалам на основе оксида цинка способствуют повышению их способности генерировать химически активные

формы кислорода под действием света [16] и активно участвовать в фотокаталитических процессах [17,18].

Оптимизация фотокаталитических процессов включает как корректировку химического состава, кристаллической структуры и морфологии фотокаталитического материала, так и выбор источника внешнего излучения, обеспечивающего наиболее эффективное возбуждение используемого фотокатализатора. Поэтому в настоящей работе были проведены комплексные исследования по оптимизации фотокаталитического материала при использовании источников света с различным спектральным составом излучения.

Материалы и методы

Для синтеза фотокатализаторов в настоящей работе был использован полимерно-солевой метод [5,6,16]. Хлорид олова, нитраты цинка, железа и серебра, а также поливинилпирролидон (ПВП, $M_w = 25000-35000$) использовались в качестве исходных материалов для синтеза фотокатализатора. Навески солей металлов и ПВП с заданным соотношением исходных компонентов (табл. 1) растворялись в 25 ml дистиллированной воды и подвергались сушке при температуре 70°C.

Полученные полимерно-солевые композиты были подвергнуты термообработке при температуре 550°C в течение двух часов в воздушной атмосфере. Такой температурно-временной режим термообработки обеспечивает разложение нитратов металлов и органического полимера и полное удаление газообразных продуктов [15].

Для изучения кристаллической структуры материалов был использован рентгенофазовый анализ. Исследования выполнялись на дифрактометре Rigaku SmartLAB 3 (CuK α , 40 kV, 44 mA).

Спектры диффузного отражения материалов были измерены с помощью спектрофотометра Perkin Elmer 900 UV/VIS/NIR. Измерение спектров фотолюминесценции материалов осуществлялось на спектрофлюориметре Perkin Elmer LS-50B в спектральном диапазоне 250–650 nm.

Морфология и элементный состав полученных композитов были исследованы с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Vega 3 SBH, оснащенного приставкой рентгеноспектрального микроанализа (PCMA) Oxford INCA x-act.

При проведении фотокаталитических экспериментов в качестве источников света были использованы: све-

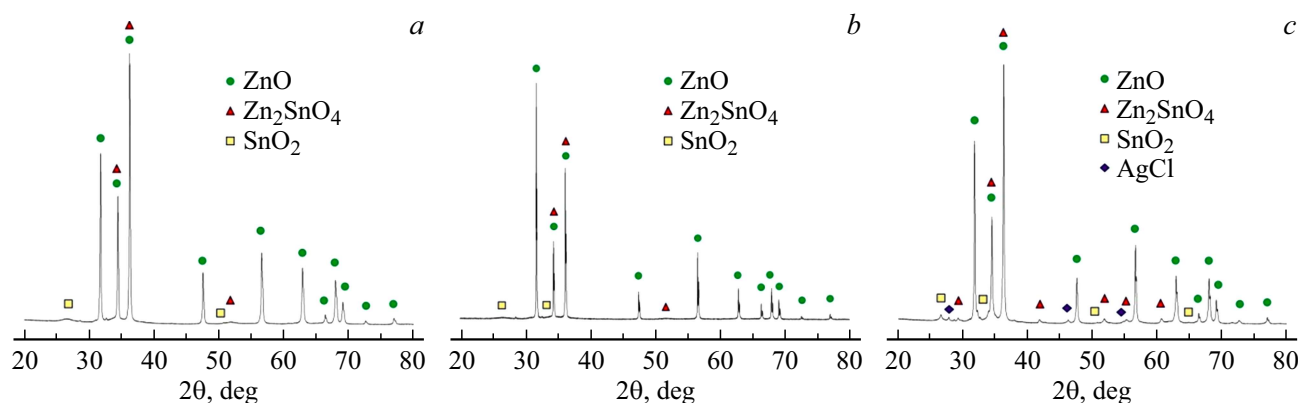


Рис. 2. Дифрактограммы образцов ZnSnFe (a), ZnSnFe(ПВП) (b), ZnSnFeAg(ПВП) (c).

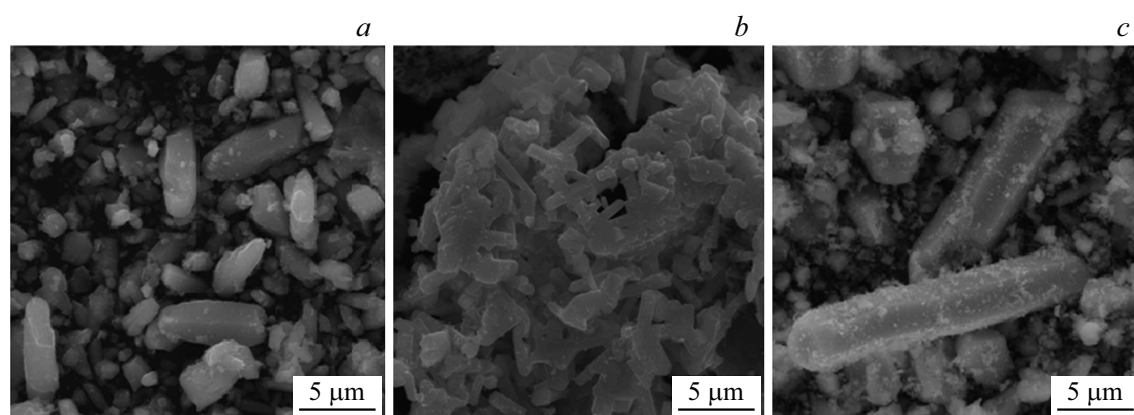


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки нанокompозитов ZnSnFe (a), ZnSnFe(ПВП) (b), ZnSnFeAg(ПВП) (c).

Таблица 2. Элементный состав композитов по данным РСМА

Элементный состав, mol.%	Zn	Sn	Fe	Ag
ZnSnFe	92.82	4.77	2.41	—
ZnSnFe(ПВП)	91.13	5.22	3.65	—
ZnSnFeAg(ПВП)	95.59	2.06	1.46	0.89

одиод, эмитирующий в ближней УФ части спектра ($\lambda_{\max} = 375 \text{ nm}$); светодиод HPR40E, излучающий синий свет ($\lambda_{\max} = 405 \text{ nm}$), и ртутная лампа высокого давления ДРТ-250 ($\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$ в УФ). На рис. 1 приведены спектры излучения использованных светодиодов. Спектр эмиссии ртутной лампы был приведен ранее в [19].

В качестве модельного органического загрязняющего компонента в работе использовался диазокраситель Chicago Sky Blue (CSB, Sigma Aldrich), использовавшийся ранее в [5,6,19] для оценки фотокаталитической активности материалов. Раствор красителя (концентрация 0.01 g/l) заливался в кварцевую кювету емкостью 3 ml. В эту кювету помещалась навеска 0.0045 g нанокompозита, закрепленного при помощи двустороннего скотча на плоской стеклянной подложке.

При проведении экспериментов по фотокаталитическому разложению красителя источник света устанавливался на расстоянии 7 cm от кюветы с красителем и фотокатализатором.

Определение концентрации красителя в растворах при экспериментах по его адсорбции и фотокаталитическому разложению осуществлялось при помощи спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 650 UV/VIS.

Результаты и обсуждения

На рис. 2 приведены рентгенограммы полученных порошков, показывающие, что материалы содержат кристаллы оксида цинка, тетрагональных кристаллов SnO₂ и шпинели Zn₂SnO₄. Следует отметить, что эти компоненты синтезированных композитов обладают высокими фотокаталитическими свойствами [5,6,11,20–24]. В образце, полученном с добавлением серебра, присутствует фаза AgCl. Результаты проведенного для образцов РСМА представлены в табл. 2.

На рис. 3 приведены электронно-микроскопические снимки порошкообразных нанокompозитов. Видно, что композиты содержат агрегаты наночастиц микронного размера и более мелкие частицы. Сопоставление

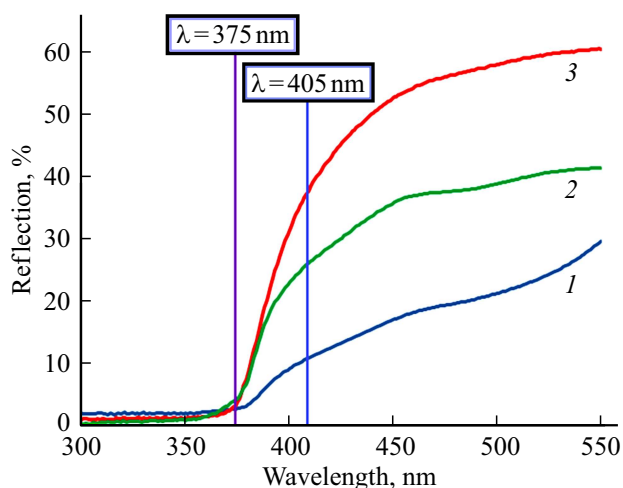


Рис. 4. Спектры диффузного отражения композитов ZnSnFe (1), ZnSnFe(ПВП) (2), ZnSnFeAg(ПВП) (3).

рис. 3, *a* и 3, *b* показывает, что присутствие в исходном растворе добавки ПВП способствует формированию более дисперсной структуры фотокатализатора.

Спектры диффузного отражения нанокompозитов представлены на рис. 4. Из рисунка видно, что граница прозрачности всех материалов составляет 375 nm (3.31 eV), что определяется большим содержанием в них оксида цинка, ширина запрещенной зоны которого составляет 3.27 eV [25]. Можно отметить, что введение в состав композитов относительно небольших количеств серебра существенно увеличивает отражение света в видимой части спектра.

На спектрах отражения композитов 1 и 2 (кривые 1 и 2, рис. 4) наблюдаются небольшие перегибы при ~ 500–520 nm (2.38 – 2.48 eV), которые могут свидетельствовать о некотором поглощении света в этом диапазоне.

Полученные спектры диффузного отражения материалов были использованы для оценки ширины запрещенной зоны с использованием функции Кубелки–Мунка F_{KM} :

$$F_{KM} = \frac{(1 - R^2)}{2R}, \quad (1)$$

где R — диффузное отражение материала, измеренное относительно абсолютно белого тела. Значения ширины запрещенной зоны E_g в полученных композитах оценивались на основании рассчитанных величин F_{KM} при использовании уравнения Тауца [26]:

$$(F_{KM}hv)^2 = A(hv - E_g), \quad (2)$$

где hv — энергия фотонов, E_g — ширина запрещенной зоны, A — постоянная. Графики $(F_{KM}hv)^2 = f(hv)$ были применены для оценки значений E_g композитов.

На рис. 5 приведены зависимости $(F_{KM}hv)^2 = f(hv)$ для полученных композитов. Для всех материалов значения E_g составили 3.17–3.24 eV, что лишь немного мень-

ше ширины запрещенной зоны ZnO (3.27 eV [25]). Полученные значения близки к значениям E_g , полученным ранее для композитов ZnO–SnO₂ (3.15–3.19 eV [27]) и ZnO–Fe₂O₃ (3.15 eV [28]).

Известно, что структурные дефекты, которые определяют наличие электронных уровней в запрещенной зоне оксидного полупроводника, могут оказывать существенное влияние на его фотокаталитические свойства [21]. На рис. 6 приведены спектры фотолюминесценции композита ZnSnFe(ПВП) при различных длинах волн возбуждения.

При облучении материала УФ излучением в области 390–395 nm наблюдается экситонная полоса люминесценции ZnO. В видимой части спектра проявляются пики эмиссии с максимумами на 415, 440 и 455 nm, которые приписываются структурным дефектам оксида цинка [29,30]. При облучении композита синим светом в спектре люминесценции наблюдаются пики эмиссии, лежащие в разных частях видимого диапазона (кривая 3, рис. 6). Полосы эмиссии, расположенные в спектральном интервале 525–575 nm, могут свидетельствовать о присутствии в структуре кристаллов ZnO кислородных вакансий [31]. Следует отметить, что соотношение интенсивности полос, отвечающих кислородным вакансиям, для образца ZnSnFe(ПВП) было меньше, чем для полученного ранее композита системы SnO–SnO₂–Fe₂O₃ с близким составом [15]. Такое различие может быть связано с тем, что в предшествующей работе [15] в качестве прекурсора при полимерно-солевом синтезе был использован хлорид железа (FeCl₃), в то время как в текущем исследовании использовали Fe(NO₃)₃. Нитрат обладает большей окислительной способностью, чем хлорид, и при нагревании сам может являться источником кислорода. Можно предположить, что это послужило причиной наблюдаемого по сравнению со спектром аналогичного композита, приведенного в [15], относительного уменьшения интенсивности линий в красной части спектра, связанного с сокращением числа кислородных вакансий. Таким образом, можно сделать вывод о том, что в структуре нанокompозита присутствуют структурные дефекты, которые могут влиять на его фотокаталитические свойства.

На рис. 7, *a* представлены кинетические зависимости адсорбции красителя CSB на поверхности фотокатализаторов. Видно, что фотокатализаторы, полученные с добавлением ПВП (кривые 2 и 3), обладают более высокой адсорбционной активностью, чем образец, полученный термическим разложением солей металлов (кривая 1).

Хорошо известно, что для описания кинетики адсорбции красителей на поверхности твердых тел часто используется уравнение псевдопервого порядка, которое может быть записано в виде [8,32]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_f(q_e - q_t), \quad (3)$$

где q_t (mg/g) — количество красителя, адсорбированного 1 g сорбента к моменту времени t ; q_e — равновесная

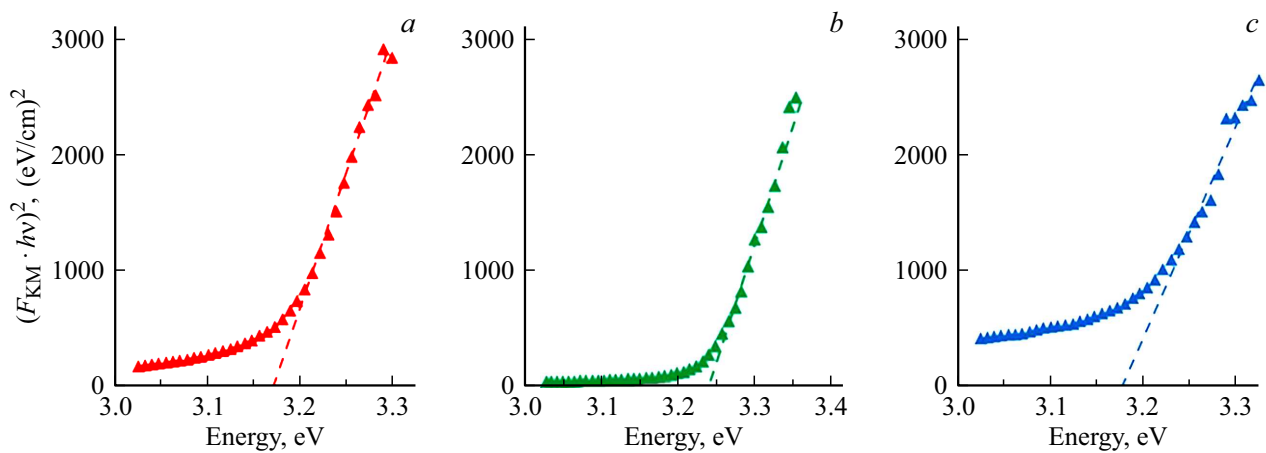


Рис. 5. Зависимости $(F_{KM}hv)^2 = f(hv)$ для композитов ZnSnFe (a), ZnSnFe(ПВП) (b), ZnSnFeAg(ПВП) (c).

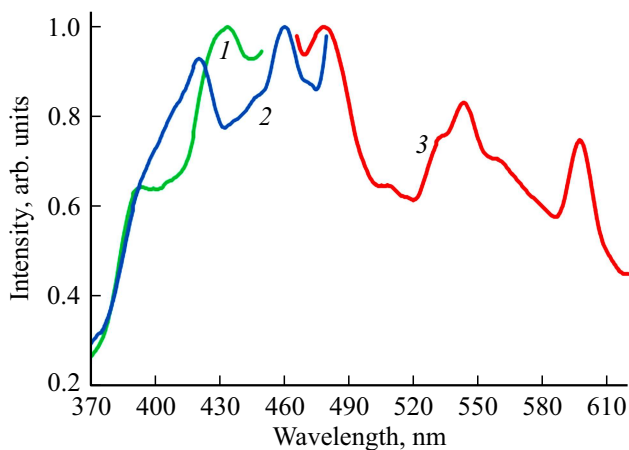


Рис. 6. Спектры фотолуминесценции нанокompозита ZnSnFe(ПВП). Длина волны возбуждения люминесценции: 239 (1), 256 (2), 400 nm (3).

адсорбционная емкость сорбента; k_f (min^{-1}) — константа скорости адсорбции; t — продолжительность адсорбции (min).

На рис. 7, b приведены зависимости $\ln(q_e - q_t) = f(t)$, построенные на основании экспериментальных данных по адсорбции красителя на поверхности композитов. Видно, что экспериментальные данные хорошо соответствуют линейным зависимостям ($R^2 > 0.9$).

Кинетическое уравнение псевдоторого порядка также часто используется для описания кинетики адсорбции органических веществ на поверхности фотокатализаторов [23,33] и может быть представлено в интегральной форме как

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \quad (4)$$

где k_2 — константа скорости адсорбции. На рис. 7, c представлены зависимости $t/q_t = f(t)$ адсорбции CSB на поверхности композитов. Из рисунка видно, что зависимости линейны и экспериментальные данные удовле-

творительно описываются и кинетическим уравнением псевдоторого порядка.

Кинетические зависимости фотокаталитического разложения красителя в растворах под действием различных источников излучения приведены на рис. 8.

Для описания кинетики фотокаталитического разложения органических красителей в растворах часто используется кинетическое уравнение псевдоторого порядка [6,8,9,22,34], которое в интегральной форме для разбавленных растворов красителей ($C \ll 1 \text{ mmole}$) может быть записано в виде

$$C = C_0 e^{-kt}, \quad (5)$$

где C_0 и C — начальная и текущая концентрации красителя в растворе; k — константа скорости фотокаталитического разложения псевдоторого порядка, min^{-1} ; t — время, min.

Из рис. 8 видно, что все экспериментальные данные удовлетворительно ($R^2 > 0.9$) описываются уравнением (5). Сравнение кинетических зависимостей, полученных при использовании различных источников излучения, показывает, что скорость фоторазложения красителя максимальна при применении в качестве источника излучения ртутной лампы и уменьшается при переходе к использованию УФ и синего светодиодов. Сопоставление спектров эмиссии светодиодов (рис. 1) со спектрами диффузного отражения композитов (рис. 4) позволяет предположить, что наблюдаемая заметно меньшая скорость фотокаталитического разложения красителя в значительной мере связана с меньшими значениями поглощения композитами излучения синего ($\lambda_{\text{max}} = 405 \text{ nm}$) светодиода.

Вместе с тем на основании данных рис. 8, с необходимо отметить, что при использовании синтезированных композитов для разложения органического красителя можно использовать излучение видимого диапазона. Так, при применении композитов ZnSnFeAg(ПВП) и ZnSnFe(ПВП) при продолжительности процесса 40 min наблюдается разложение $\sim 40\%$ молекул красителя.

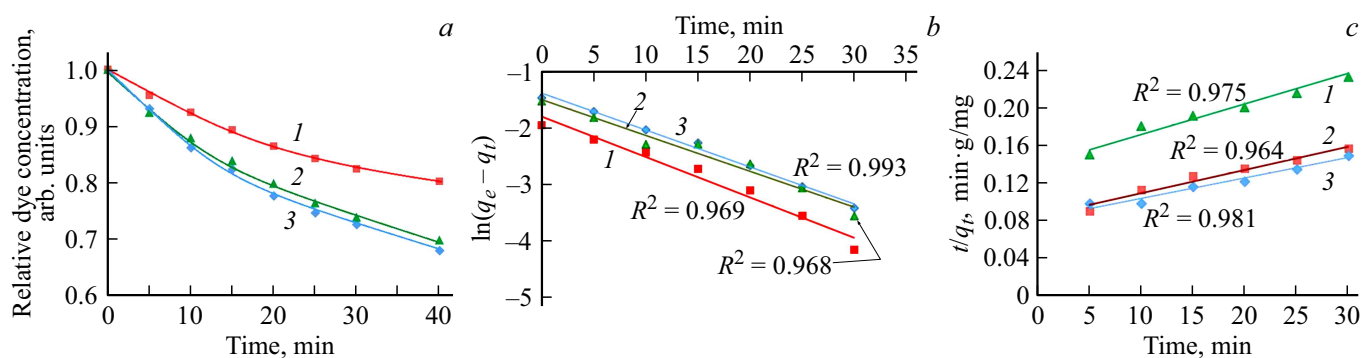


Рис. 7. Кинетические зависимости адсорбции красителя CSB на поверхности фотокатализаторов (а), зависимости $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ (b), зависимости $t/q_t = f(t)$ (c): для нанокompозитов ZnSnFe (1), ZnSnFe(ПВП) (2), ZnSnFeAg(ПВП) (3).

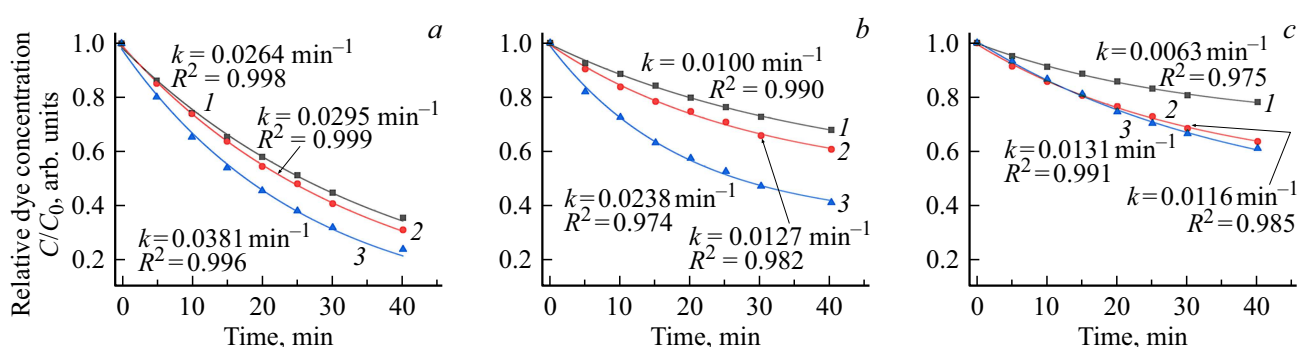


Рис. 8. Кривые фотокаталитического разложения красителя CSB в присутствии фотокатализаторов ZnSnFe (1), ZnSnFe(ПВП) (2), ZnSnFeAg(ПВП) (3) под действием излучения ртутной лампы (а), УФ диода $\lambda_{\max} = 375$ nm (b) и синего диода $\lambda_{\max} = 405$ nm (c).

Таблица 3. Константы скорости фотокаталитического разложения k красителя CSB под действием излучения ртутной лампы в присутствии различных фотокатализаторов

№ п/п	Материал фотокаталитического разложения k , min^{-1}	Константа скорости	Источник
1	Зернистый порошок ZnO	0.025	[6]
2	Пористый порошок ZnO	0.042	[6]
3	Порошок ZnO 80.16 mol.% + ZnAl ₂ O ₄ 19.83 mol.% + CuO 0.04 mol.%	0.021	[35]
4	Порошок ZnO 20.81 mol.% + ZnAl ₂ O ₄ 79.18 mol.% + CuO 0.01 mol.%	0.005	[35]
5	Наночастицы ZnO в форме „цветов“	0.032	[36]
6	ZnSnFe	0.026	Эксперимент
7	ZnSnFe(ПВП)	0.030	Эксперимент
8	ZnSnFeAg(ПВП)	0.038	Эксперимент

Сопоставление кинетических зависимостей адсорбции красителя на поверхности композитов (рис. 7, а) и его фотокаталитического разложения под действием УФ излучения (рис. 8, а, б) показывает, что скорость фотокатализа заметно превосходит скорость адсорбции

красителя. Ранее это явление наблюдалось в [6,8,35] и объяснялось тем, что воздействию выделяемых фотокатализатором активных форм кислорода подвергаются не только адсорбированные на его поверхности молекулы CSB, но и молекулы, находящиеся в растворе.

Из данных, приведенных на рис. 8, видно, что наибольшая скорость разложения красителя достигается при применении в качестве фотокатализатора композита ZnSnFeAg(ПВП). Таким образом, можно сделать вывод о целесообразности введения в композит системы SnO–SnO₂–Fe₂O₃ небольших добавок серебра для повышения фотокаталитических характеристик материала. Видно также, что введение ПВП в состав исходных компонентов способствует повышению фотокаталитических характеристик материалов.

В табл. 3 приведены данные о константах скорости фотокаталитического разложения красителя под действием излучения ртутной лампы в присутствии различных фотокатализаторов. Сопоставление результатов, полученных в настоящей работе, с литературными данными показывает, что оптимизация химического состава обеспечивает формирование материала с высокими фотокаталитическими свойствами.

Заключение

Оптимизация химического состава и структуры композитов системы SnO–SnO₂–Fe₂O₃ путем введения в состав материала небольших количеств серебра позволила повысить их фотокаталитические свойства. Полученные композиты состоят из гексагональных нанокристаллов ZnO, тетрагональных кристаллов SnO₂ и шпинели Zn₂SnO₄. Кинетические зависимости адсорбции органического диазокрасителя Chicago Sky Blue из растворов на поверхности композитов хорошо описываются кинетическими уравнениями как псевдопервого, так и псевдвторого порядков. Кинетика фотокаталитического разложения красителя в растворах под действием как УФ, так и видимого света хорошо описывается кинетическим уравнением первого порядка. Сопоставление кинетических зависимостей адсорбции органического красителя Chicago Sky Blue из раствора на поверхность композитов и его фотокаталитического разложения показало, что взаимодействие органических молекул с генерируемыми фотокатализаторами активными формами кислорода протекает не только на поверхности полупроводникового композита, но и в объеме раствора. Максимальная скорость фотокаталитического разложения красителя (константа скорости разложения 0.038 min⁻¹) наблюдается при использовании композита системы SnO–SnO₂–Fe₂O₃, модифицированного серебром, полученного с использованием добавки в исходную смесь поливинилпирролидона.

Финансирование работы

Работа частично (Евстропьев С.К.) поддержана грантом Российского научного фонда № 20-19-00559.

Список литературы

- [1] C.S. Turchi, D.F. Ollis. *J. Catal.*, **122**(1), 178–192 (1990).
- [2] Y. Li, W. Zhang, J. Niu, Y. Chen. *ACS Nano*, **6**(6), 5164–5173 (2012). DOI: 10.1021/nn300934k
- [3] Y. Nosaka, A.Y. Nosaka. *Chem. Rev.*, **117**(17), 11302–11336 (2017). DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00161
- [4] Y. Jiang, S. Li, S. Wang, Y. Zhang, C. Long, J. Xie, X. Fan, W. Zhao, P. Xu, Y. Fan, C. Cui, Z. Tang. *J. Am. Chem. Soc.*, **145**(4), 2698–2707 (2023). DOI:10.1021/jacs.2c13313
- [5] L. Khomutinnikova, S. Evstropiev, I. Meshkovskii, I. Bagrov, V. Kiselev. *Ceramics*, **6**(2), 886–897 (2023). DOI: 10.3390/ceramics6020051
- [6] M.A. Gavrilova, D.A. Gavrilova, S.K. Evstropiev, A.A. Shelemanov, I.V. Bagrov. *Ceramics*, **6**(3), 1667–1681 (2023). DOI:10.3390/ceramics6030103K
- [7] T. Wang, B. Tian, B. Han, D. Ma, M. Sun, A. Hanif, D. Xia, J. Shang. *Energy & Environ. Mater.*, **5**, 711–730 (2022). DOI: 10.1002/eem2.12229
- [8] А.С. Саратовский, Д.В. Бульга, С.К. Евстропьев, Т.В. Антропова. *Физика и химия стекла*, **48**(1), 16–26 (2022). [A.S. Saratovskii, D.V. Bulyga, S.K. Evstrop'ev, T.V. Antropova. *Glass Phys. Chem.*, **48**(1), 10–17 (2022). DOI: 10.1134/S1087659622010126].
- [9] W. Zou, B. Gao, Y.S. Ok, L. Dong. *Chemosphere*, **218**, 845–859 (2019). DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.11.175
- [10] Л.Л. Хомутиинникова, И.К. Мешковский, С.К. Евстропьев, М.Ю. Литвинов, Е.П. Быков, С.А. Плясов. *Опт. и спектр.*, **131**(3), 427–432 (2023). DOI: 10/21883/OS.2023.03.55395.4525-23
- [11] H. Li, S. Chu, Q. Ma, H. Li, Q. Che, J. Wang, G. Wang, P. Yang. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**(34), 31551–31561 (2019). DOI: 10.1021/acsami.9b10410
- [12] Y. Xia, J. Wang, L. Xu, X. Li, S. Huang. *Sensors and Actuators B*, **304**, 127334 (2020). DOI: 10.1016/j.anb.2019.127334
- [13] Sh. Nasresfahani, M.N. Sheikhi, M. Tohidi, A. Zarifkar. *Mater. Res. Bull.*, **89**, 161–169 (2017). DOI: 10.1016/j.materresbull.2017.01.032
- [14] D. Zhang, H. Chang, Y. Sun, C. Jiang, Y. Yao, Y. Zhang. *Sensors and Actuators B*, **252**, 624–632 (2017). DOI: 10.1016/j.snb.2017.06.063
- [15] L.L. Khomutinnikova, S.K. Evstropiev, D.P. Danilovich, I.K. Meshkovskii, D.V. Bulyga. *J. Comp. Sci.*, **6**, 331 (2022). DOI: 10.3390/jcs6110331
- [16] 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
- [17] T.N. Ravishankar, K. Manjunatha, T. Ramakrishnappa, Dhanith Nagaraju, S. Sarakar, B.S. Anadakumar, G.T. Chandrappa, Viswanath Reddy, J. Dupont. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **26**, 7–17 (2014). DOI: 10.1016/j.mssp.2014.03.027
- [18] Z. Cheng, S. Zhao, L. Han. *Nanoscale*, **10**, 6892–6899 (2018). DOI:10.1039/c7nr09683f
- [19] S.K. Evstropiev, V.N. Vasilyev, N.V. Nikonorov, E.V. Kolobkova, N.A. Volkova, I.A. Boltentkov. *Chem. Engin. Process.: Process Intens.*, **134**, 45–50 (2018). DOI: 10.1016/j.ccep.2018.10.020
- [20] E.D. Foletto, J.M. Simões, M.A. Mazutti, S.L. Jahn, E.I. Muller, L.S.F. Pereira, E.M. de Moraes Flores. *Ceram. Int.*, **39**(4), 4569–4574 (2017). DOI:10.1016/j.ceramint.2012.11.053

- [21] S. Bhatia, N. Verma. *Mater. Res. Bull.*, **95**, 468–476 (2017). DOI: 10.1016/j.materresbull.2017.08.019
- [22] L. Zhu, M. Hong, G.W. Ho. *Sci. Rep.*, **5**, 11609 (2015).
- [23] M.C. Uribe-López, M.C. Hidalgo-López, R. López-González, D.M. Frías-Márquez, G. Núñez-Nogueira, D. Hernández-Castillo, M.A. Alvarez-Lemus. *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, **404**, 112866 (2021). DOI: 10.1016/j.jphotochem.2020.112866
- [24] J. Wang, H. Li, S. Meng, L. Zhang, X. Fu, S. Chen. *Appl. Catalysis B*, **200**, 19–30 (2017). DOI: 10.1016/j.apcatb.06.070
- [25] H. Vahdat Vasei, S.M. Masoudpanah. *J. Mater. Res. Technol.*, **11**, 112–120 (2021).
- [26] J. Tauc. *Mater. Res. Bull.*, **3**, 37–46 (1968).
- [27] A. Hamrouni, N. Moussa, F. Parrino, A. Di Paola, A. Houas, L. Palmisano. *J. Molec. Catalysis A*, **390**, 133–141 (2014). DOI: 10.1016/j.molcata.2014.03.018
- [28] L. Da Trindade, G.Y. Hata, J.C. Souza, M.R.S. Soares, E.R. Leite, E.C. Pereira, E. Longo, T.M. Mazzo. *J. Mater. Sci.*, **55**, 2923–2936 (2020). DOI: 10/1007/s10853-019-04135-x
- [29] S. Vempati, J. Mitra, P. Dawson. *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, 470 (2012). DOI:10.1186/1556-276X-7-470
- [30] H. Zeng, G. Duan, Y. Li, S. Yang, X. Xu, W. Cai. *Adv. Funct. Mater.*, **20**(4), 561–572 (2020). DOI: 10.1002/adfm.200901884
- [31] D. Das, P. Mondal. *RSC Adv.*, **4**, 35735–35743 (2014). DOI: 10.1039/C4RA06063F
- [32] Y. Kuang, X. Zhang, S. Zhou. *Water*, **12**(2), 587 (2020). DOI:10.3390/w12020587
- [33] U.I. Gaya, A.H. Abdullah. *J. Photochem. Photobiol. C*, **9**, 1–12 (2008). DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003
- [34] V. Loddo, M. Bellardita, G. Camera-Roda, F. Parrino, L. Palmisano. *Heterogeneous Photocatalysis: A promising advanced oxidation process. Ch. 1* (Elsevier Inc., 2018). DOI: 10.1016/B978-0-12-813549-5.00001-3
- [35] A. Shelemanov, A. Tincu, S.K. Evstropiev, N. Nikonorov, V. Vasilyev. *J. Compos. Sci.*, **7**, 263 (2023). DOI: 10.3390/jcs7070263
- [36] A. Mohammad, K. Kapoor, S.M. Mobin. *Chemistry Select*, **1**, 3483 (2016). DOI: 10.1002/slct.201600476