

УДК 541.128+541.14+546.261:620.193

СИНТЕЗ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ Fe/TaON/ β -Si₃N₄/ β -Si₃Al₃O₃N₅ ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГРАДАЦИИ ХЛОРАМФЕНИКОЛА В ВОДЕ

© 2023 г. Л. Н. Скворцова^{1, *}, К. И. Казанцева¹, К. А. Болгару²,
А. А. Редер², И. А. Артюх¹, К. А. Дычко¹

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

²Томский научный центр СО Российской академии наук, пр. Академический, 10/3, Томск, 634021 Россия

*e-mail: lnskvorcova@inbox.ru

Поступила в редакцию 05.08.2022 г.

После доработки 28.12.2022 г.

Принята к публикации 11.01.2023 г.

Методом автоволнового горения в азоте ферросиликоалюминия с добавками металлического тантала (0, 5, 10, 15 мас. %) получены металлокерамические композиты Fe/TaON/ β -Si₃N₄/ β -Si₃Al₃O₃N₅. Установлен фазовый состав, изучены морфологические особенности и оптические свойства композитов. Проведена оценка кислотно-основных свойств поверхности, адсорбционной и фотокаталитической активности композитов в процессе деградации хлорамфеникола при облучении УФ- и видимым светом. Показана высокая эффективность композитов для окислительной деструкции хлорамфеникола (98%) при облучении видимым светом.

Ключевые слова: самораспространяющийся синтез, металлокерамические композиты, оксинитрид тантала

DOI: 10.31857/S0002337X23030120, **EDN:** YTVAKH

ВВЕДЕНИЕ

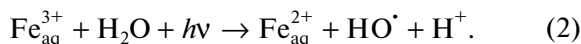
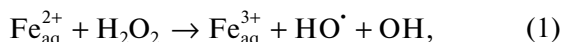
Отходы лекарственных и фармацевтических средств получили название органических микрозагрязнителей, поскольку характеризуются высокой токсичностью и вызывают рост вредного воздействия на водную систему [1]. Полное удаление фармацевтических поллютантов из водных сред связывают с применением передовых окислительных технологий (AOPs — Advanced Oxidative Processes), сущность которых состоит в генерации частиц с высокой реакционной способностью. В этой связи возрос интерес к применению гетерогенного фотокатализа как передовой технологии окисления.

В гетерогенном фотокатализе перспективны полупроводниковые материалы. Для сдвига активности полупроводниковых фотокатализаторов в область видимого света используют композиционные материалы, состоящие из нескольких полупроводников, для расширения диапазона действующего света. Установлена высокая эффективность комбинированных фотокатализаторов g -C₃N₄/TiO₂, ZnO₂/ g -C₃N₄, PbO/Bi₂O₃/Fe₂O₃ и Ag/CeO₂ в процессах очистки воды от антибиотиков, хлорорганических соединений и красителей при облучении видимым светом [2–5]. Пер-

спективным для синтеза композиционных фотокатализаторов является TaON [6, 7], который способен поглощать в видимой области спектра ($E_g = 1.8$ – 2.06 эВ) [8]. В работе [9] отмечена стабильность керамических материалов на основе сиалона и Si₃N₄ в качестве носителей для фотокатализаторов.

Нами установлена высокая фотокаталитическая активность железокерамических композитов на основе нитридов бора, кремния и сиалона в процессах окислительной деструкции диклофенака при УФ-облучении [10, 11]. Эффективность катализаторов обусловлена наличием в керамической матрице широкозонных полупроводников (β -Si₃N₄, β -Si₃Al₃O₃N₅) и фазы металлического железа, что в присутствии H₂O₂ дает возможность для совмещения гетерогенного и гомогенного фотокатализа. В гомогенном фотокатализе эффективным является процесс Фентона (реакция (1)). Реакцию Фентона можно ускорить облучением ультрафиолетовым светом, в результате чего ионы Fe³⁺ конвертируются в ионы Fe²⁺ с образованием дополнительного количества гидроксильных радикалов (реакция (2)). Реакции ионов Fe²⁺/Fe³⁺ с H₂O₂ в условиях УФ-излучения называют фото-

Фентон-процессом, он обладает высокой эффективностью как возобновляемый источник HO^\bullet -радикалов [12]:



Цель настоящего исследования – синтез железосодержащих металлокерамических композитов на основе нитрида кремния и сиалона, включающих полупроводниковые соединения тантала, для деструкции хлорамфеникола (CHL) в условиях облучения видимым светом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез материалов. Железосодержащие металлокерамические композиты получали в режиме автоволнового горения в азоте смеси, состоящей из ферросиликоалюминия (ФСА) и добавок металлического тантала: 0, 5, 10, 15 мас. %. Использовали сложный ферросплав ФСА промышленной марки ФС45А15. Проводили предварительную механоактивацию смеси в планетарной мельнице АПФ-5 с центробежной силой 60g. Азотирование активированной смеси порошков проводили в установке постоянного давления объемом 3 л с рабочим давлением 10 МПа. Реакцию горения инициировали с помощью электрического импульса, передаваемого от трансформатора.

Методы исследования. Фазовый состав материалов изучали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре XRD6000 (Япония, Shimadzu) при Co -излучении со скоростью съемки 2–4 град/мин. Для расшифровки дифрактограмм использовали программное обеспечение Match3 с базой данных PDF 4. Морфологию поверхности исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Hitachi TM-3000 при ускоряющем напряжении 15 кВ в условиях режима снятия зарядки с образца (электронная пушка: 5×10^{-2} Па; камера для образца: 30–50 Па). Микрорентгено-спектральный анализ (МРСА) поверхности проводили с использованием приставки Quantax 70 к РЭМ. Оптические свойства материалов исследовали на приборе UV-Visible Spectrophotometer Evolution 600, в качестве базового эталона использовали MgO . Регистрировали спектры диффузного отражения, которые преобразовывали в электронные спектры поглощения, используя функцию Кубелка–Мунка ($F = (1 - R)^2/2R$, где R – коэффициент диффузного отражения). Ширину запрещенной зоны (E_g) определяли по краю основной полосы оптического поглощения, экстраполируя линейный участок зависимости $[F(R)E]^2 = f(h\nu)$ до пересечения с осью $h\nu$.

Методом рН-метрии изучали интегральную кислотность поверхности композитов по методике [13]. Распределение поверхностных центров по кислотно-основным свойствам исследовали индикаторным методом Гаммета и Танабе с использованием 15 индикаторов со значениями $\text{p}K_a$ в интервале $-0.29 \dots +12.8$. Рассчитывали концентрацию активных центров (q) [14], эквивалентную количеству адсорбированного красителя с определенным значением $\text{p}K_a$ и строили зависимость $q_{\text{p}K_a} = f(\text{p}K_a)$. Функцию кислотности поверхности композитов рассчитывали как среднестатистическую величину по уравнению

$$H_0 = \frac{\sum \text{p}K_a q_{\text{p}K_a}}{\sum q_{\text{p}K_a}}, \quad (3)$$

где $q_{\text{p}K_a}$ – количество центров данной кислотной силы.

Источники излучения. В качестве источника УФ-излучения использовали ртутную лампу высокого давления типа ДРЛ-250 с наиболее интенсивной линией при 254 нм. Источник видимого излучения – светодиодная лампа DIORA 30 (ЗАО “Физтех-Энерго”, г. Томск).

Методика адсорбционного и фотокаталитического эксперимента. Композит (200 мг) помещали в стеклянный/кварцевый стакан емкостью 100 мл заливали 10 мл раствора CHL ($C = 25$ мг/л, $\text{pH} 3$). Стакан закрывали и ставили на магнитную мешалку на 10 мин. Для протекания фото-Фентон-процесса добавляли 0.1 мл 0.1 М H_2O_2 . В фотокаталитическом эксперименте источник излучения располагался на расстоянии 20 см от мешалки. Контроль CHL в растворе осуществляли методом спектрофотометрии при 278 нм на приборе Evolution 600 (USA). Степень адсорбции/деградации CHL (R , %) оценивали по убыли из раствора:

$$R, \% = \frac{(C_{\text{нач}} - C_{\text{ост}})}{C_{\text{нач}}} \times 100, \quad (4)$$

где $C_{\text{нач}}$ и $C_{\text{ост}}$ – начальная и остаточная концентрации CHL в растворе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Увеличение добавки тантала к ФСА приводит к уменьшению количества поглощенного азота и скорости распространения фронта волны горения (рис. 1). Это связано с большим размером частиц металлического тантала, что приводит к уменьшению от 0.85 до 0.76 м²/г удельной поверхности исходного материала, способного реагировать с азотом.

В табл. 1 представлен фазовый состав композитов. Основными фазами материалов являются

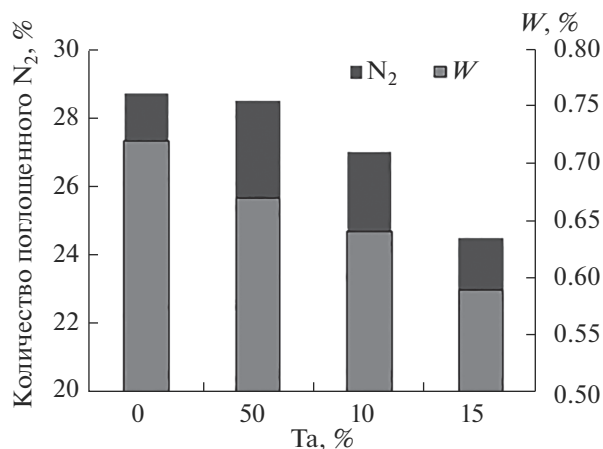


Рис. 1. Влияние добавки тантала на количество поглощенного азота и скорость горения порошковой смеси ФСА + Та.

β -Si₃N₄ и β -Si₃Al₃O₃N₅ с преобладанием нитрида кремния и металлический α -Fe. В композите 1 (без Та) также присутствуют силициды железа (Fe_xSi_y) – промежуточные продукты азотирования ФСА. В композитах 2–4 обнаружены фазы оксинитрида (TaON) и пентаоксида (Ta₂O₅) тантала (рис. 2).

По результатам рентгенофазового анализа определены типы структур основных фаз композитов и параметры кристаллической решетки (табл. 2).

Микрофотографии поверхности исследуемых композитов (рис. 3) свидетельствуют об их полидисперсности, гранулы образцов представляют собой агломераты частиц с большим разбросом по размерам зерна. Введение в шихту 5% Та (образец 2) практически не влияет на структуру образца по сравнению с образцом 1. Все частицы распределены относительно равномерно по поверхности материала. Добавка тантала приводит к уменьшению температуры горения от 2150 до 1920°С (0% Та – 2150, 5% Та – 2100, 10% Та – 2000, 15% Та – 1920). Увеличение степени разбавления исходной шихты танталом до 10–15% (образцы 3, 4) приводит к образованию крупных капель расплава

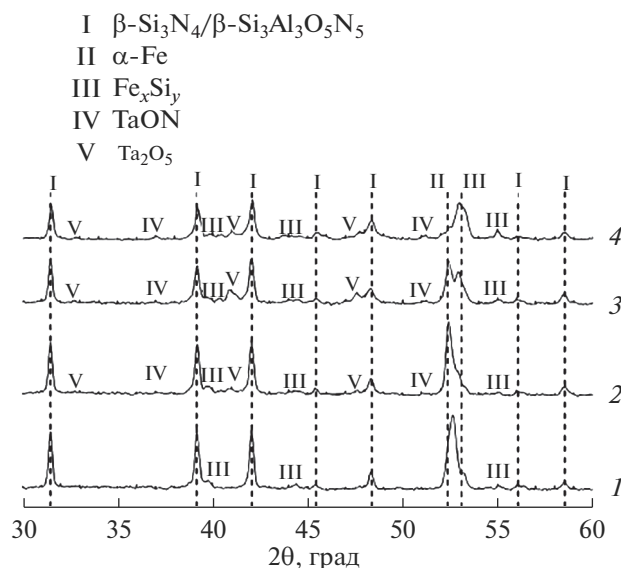


Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм азотированных образцов ФСА с различными добавками Та: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 15 мас. %.

железа, окруженных кристаллами нитрида кремния. При таком разбавлении снижаются температура горения и, соответственно, скорость распространения послойного горения, что приводит к более длительному нахождению реагентов в зоне реакции.

Результаты локального МРСА поверхности (табл. 3) указывают на то, что темные частицы преимущественно представляют собой керамическую матрицу, содержащую нитриды и оксинитриды кремния и алюминия. Рентгенофазовый анализ показал наличие в данных областях β -Si₃N₄/ β -Si₃Al₃O₃N₅. В светлых частицах железа значительно больше, что может свидетельствовать о наличии (свободного) металлического железа.

Исследование оптических свойств композитов проводили с использованием спектров поглощения (рис. 4). В состав керамической матрицы входят широкозонные полупроводники β -Si₃N₄, β -Si₃Al₃O₃N₅, поглощающие в области 230–350 нм,

Таблица 1. Фазовый состав, содержание тантала и функция кислотности поверхности композитов (H₀)

Композит	1	2	3	4
Ta _{доб} , мас. %	0	5	10	15
Фазовый состав	β -Si ₃ N ₄ , α -Fe, β -Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ , Fe _x Si _y	β -Si ₃ N ₄ , α -Fe, β -Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ , TaON, Ta ₂ O ₅	β -Si ₃ N ₄ , α -Fe, β -Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ , TaON, Ta ₂ O ₅	β -Si ₃ N ₄ , α -Fe, β -Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ , TaON, Ta ₂ O ₅
Ta, ат. %	0	0.03–0.07	0.18–5.0	0.1–4.1
H ₀	5.40	5.61	6.12	5.47

Таблица 2. Типы структур и параметры кристаллических решеток фаз в образцах композитов

Фазы композита	Тип структуры	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	Гексагональная	7.6	7.6	2.91
$\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$	Гексагональная	7.6	7.6	2.98
$\alpha\text{-Fe}$	Кубическая	2.87	2.87	2.87
TaON	Моноклинная	4.971	5.034	5.18
Ta ₂ O ₅	Ромбическая	3.70	3.89	6.53

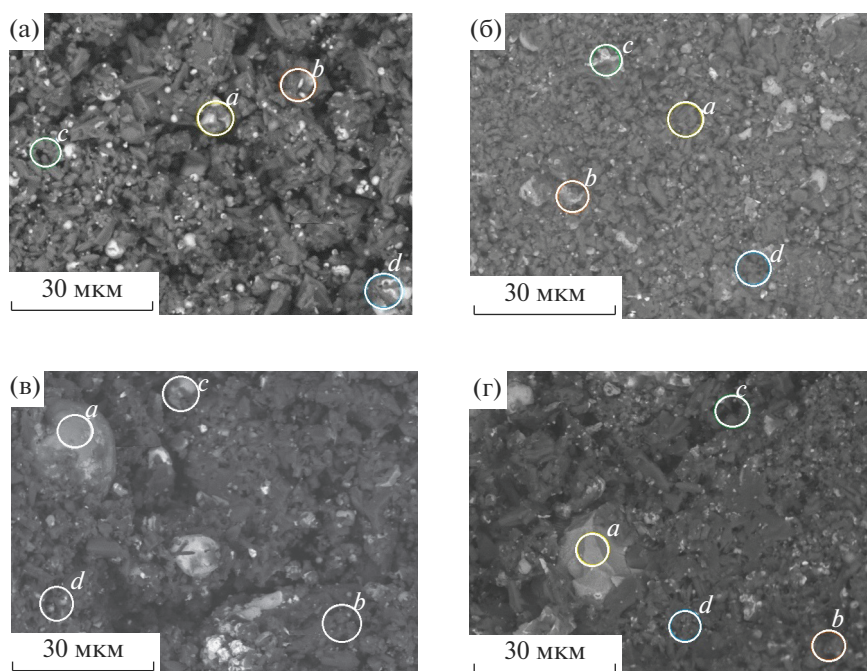
Таблица 3. Содержание (ат. %) элементов в разных локальных областях поверхности композитов по результатам МРСА

Элемент	C, ат. %															
	1				2				3				4			
	a	b	c	d	a	b	c	d	a	b	c	d	a	b	c	d
Si	29	26	25	24	46	30	25	30	28	39	25	27	46	30	26	28
N	45	49	48	42	29	40	31	45	12	43	20	44	15	51	44	47
Al	12	12	14	17	14	9	14	12	21	9	13	13	11	8	18	13
O	8	10	7	5	7	11	7.9	10	4.4	7	11	10	4	9	8	9
Fe	6	3	6	12	2.9	10	22	3	34	2	25	5.5	23	1.9	3	2.8
Ta	0	0	0	0	0.1	0	0.1	0	0.6	0	6	0.5	1	0.1	1	0.2

Примечание. См. рис. 3.

и среднезонный полупроводник TaON. При сопоставлении спектров поглощения можно отметить лишь незначительные отличия: добавки металлического тантала в количестве 10, 15 мас. %

(образцы 3, 4) приводят к увеличению степени поглощения композитов в области ~ 330 нм. Определение E_g полупроводника TaON, поглощающего в области 540–560 нм ($E_g \approx 2$ эВ) [8], оказалось за-

**Рис. 3.** Микрофотографии композитов 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г) (см. табл. 1).

труднительным из-за влияния других полупроводниковых соединений.

Нитрид кремния является основной фазой керамической матрицы композитов. Определение ширины запрещенной зоны $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ проводили из зависимостей $[F(R)E]^2 - h\nu$ (рис. 5).

Полученные значения E_g представлены в табл. 4, где они сопоставлены с литературными данными для полупроводников, входящих в состав керамической матрицы. Ширина запрещенной зоны полупроводников исследуемых композитов ниже E_g нитрида кремния [15], но согласуется с величиной E_g для $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, установленной нами для композита на основе $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, включающего небольшие количества силалона [16]. С увеличением добавки тантала в исходную шихту наблюдается уменьшение E_g нитрида кремния. Это может быть связано с влиянием полупроводника TaON с более низким значением E_g , что может привести к разделению зарядов.

Каталитическая активность композитов зависит от кислотно-основных свойств поверхности, которые определяют реакционную способность и избирательность адсорбции. Методом рН-метрии проведена оценка интегральной кислотности поверхности (рис. 6). Плавное смещение рН кинетических кривых в слабоосновную область указывает на присутствие уже гидроксिलированных брэнстедовских центров.

Кривые распределения центров адсорбции (РЦА) с определенным значением pK_a красителей-индикаторов Гаммета в диапазоне $-0.29 \dots 12.80$ представлены на рис. 7. На поверхности композита 1 преобладают основные центры Льюиса $\equiv\text{N}$: и слабокислотные центры Бренстеда $=\text{N}:\text{H}-\text{OH}^{\delta-}$. На поверхности образца 2 преобладают сильнокислотные центры Бренстеда ($\text{SiO}-\text{H}^{\delta+}$, $\text{AlOH}-\text{H}^{\delta+}$); образец 3 содержит большое количество слабокислотных центров Бренстеда ($pK_a = 6.4$), образованных фазой $\alpha\text{-Fe}$ ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и основных центров Бренстеда ($pK_a = 10.5$). Образец 4 по характеру РЦА идентичен образцу 1 с преобладанием центров Бренстеда с $pK_a = 7.1$. Значения функции кислотности Гаммета композитов (табл. 1) свидетельствуют о слабокислотной природе их поверх-

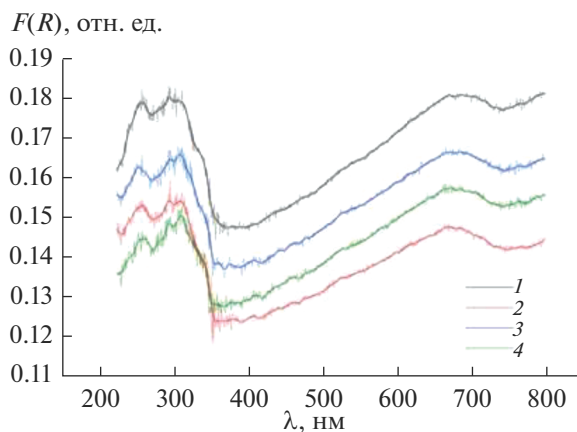
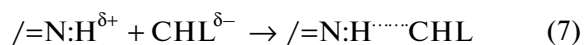
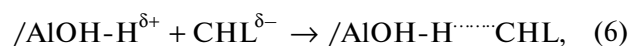
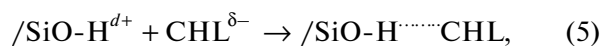


Рис. 4. Электронные спектры поглощения металло-керамических композитов.

ности и повышенной селективности к слабоосновным молекулам.

В табл. 5 приведены результаты исследования адсорбционной и фотокаталитической активности композитов с различной дисперсностью частиц в процессе окислительной деструкции СНЛ. Крупнодисперсная фракция включала частицы с размером $0.65\text{--}2.5$ мкм, мелкодисперсная < 0.65 мкм. Все композиты характеризуются достаточно высокой и сопоставимой адсорбционной активностью к СНЛ, что коррелирует с количеством активных центров с pK_a 5.5 и pK_a 11.3 на поверхности композитов (рис. 7). Слабокислотные свойства СНЛ обусловлены наличием вторичной аминогруппы ($=\text{NH}$, $pK_a = 5.5$) и фенольных групп ($-\text{OH}$, $pK_a = 11.3$), поэтому процесс адсорбции можно представить с участием кислотных и основных центров Бренстеда:



(/ – символы поверхности композита).

Каталитическая активность образцов крупнодисперсной фракции в условиях УФ- и видимого света определяется морфологическими осо-

Таблица 4. Результаты оценки ширины запрещенной зоны полупроводников в композитах

Композит	E_g , эВ	Полупроводник	E_g , эВ
1	3.25	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	4.0–4.5 [15]
2	3.22	$\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$	2.3–5.3 [17]
3	3.15	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$,	3.3 [16]
4	3.14	$\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$	

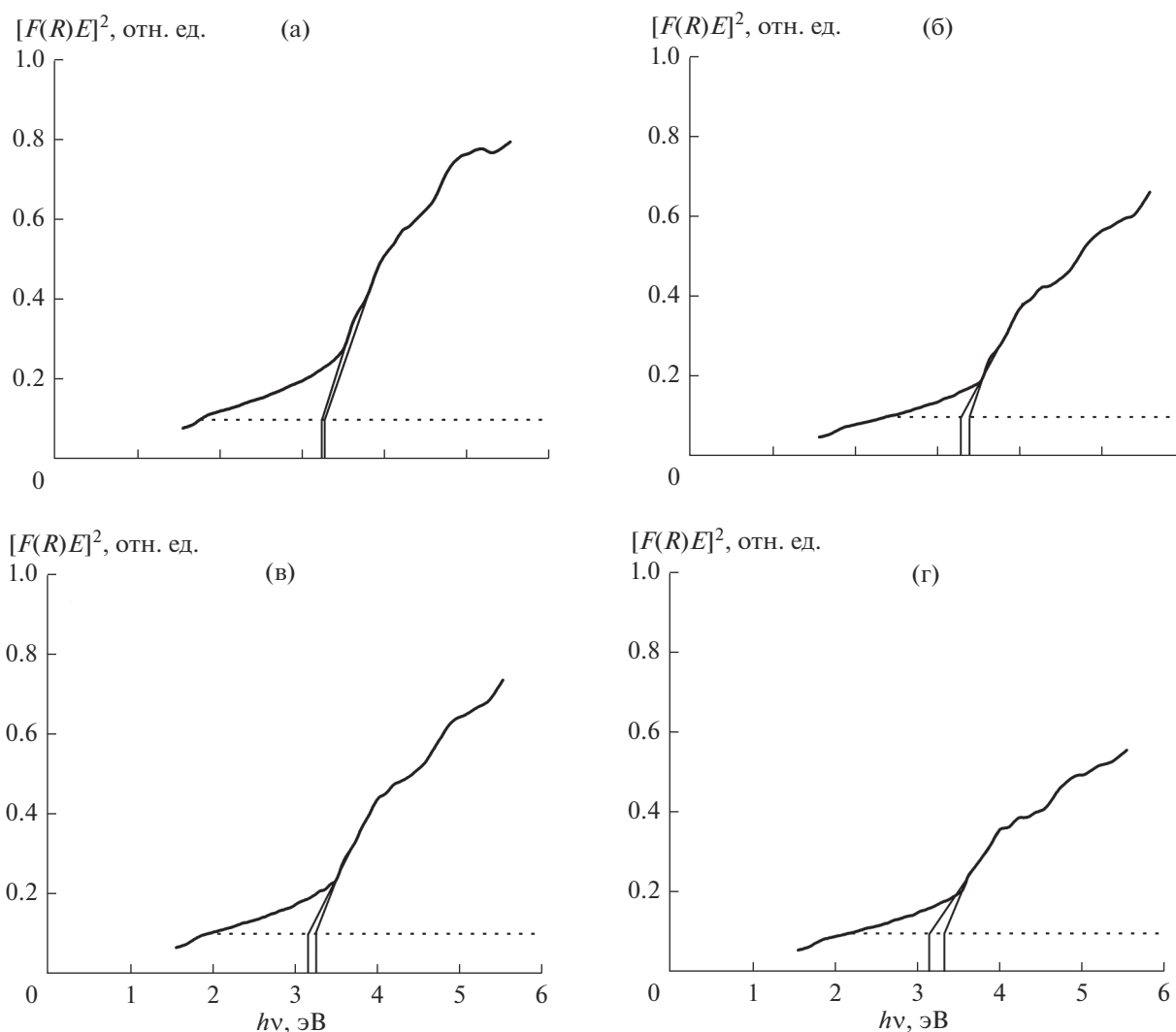


Рис. 5. Зависимости коэффициента поглощения композитов 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г) от энергии фотона.

бенностями их поверхности. Наибольшая степень деградации СНЛ при УФ-облучении наблюдается в присутствии образцов 1 и 2, характеризующихся

более равномерным распределением частиц по поверхности. Наименьшая активность композита 3 обусловлена расположением на поверхности круп-

Таблица 5. Степень адсорбции и фотокаталитической деградации СНЛ в присутствии композитов при различных условиях ($C_{\text{CHL}} = 25$ мг/л, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, масса катализатора $m_{\text{кт}} = 200$ мг, $V_{\text{р-ра}} = 10$ мл, $\tau_{\text{УФ}} = 10$ мин)

Композит	Fe, ат. %	Адсорбция, %		Деградация, %				
				УФ		видимый свет		видимый свет H_2O_2
		I	II	I	II	I	II	
1	2–10	52	50	73	81	57	78	82
2	1.7–18	55	53	75	71	61	78	98
3	1.3–32	49	53	42	47	49	96	87
4	3.8–7.3	49	43	63	49	59	72	91

Примечание. Погрешность результатов не превышает 7–8%; I – крупнодисперсная фракция, II – мелкодисперсная фракция.

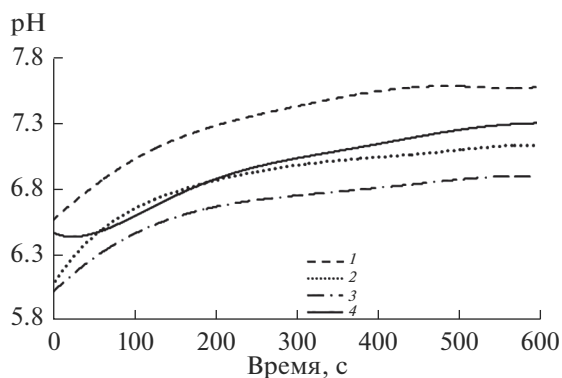


Рис. 6. Кинетические кривые изменения pH водных суспензий композитов.

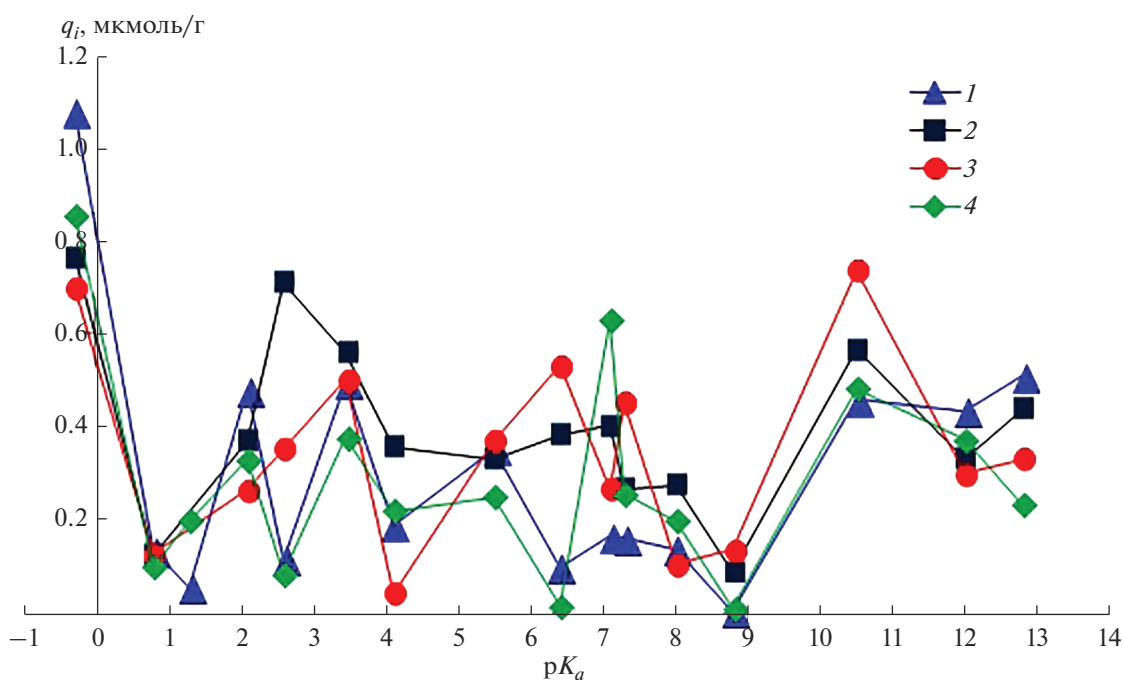


Рис. 7. Распределение центров адсорбции индикаторов на поверхности композитов.

ных шарообразных частиц расплава железа, маскирующих частицы полупроводников. Добавка H_2O_2 создает условия для фото-Фентона-процесса и генерации HO^{\bullet} -радикалов, что приводит к значительному увеличению степени деструкции СНЛ. Оптимальные условия для совмещения гетерогенного и гомогенного фотокатализа наблюдаются в присутствии образца 2, что выражается практически в полной (98%) деструкции СНЛ. Степень адсорбции и деструкции СНЛ при УФ-облучении практически не зависит от дисперсности образцов. При облучении видимым светом значительно увеличивается деструкция СНЛ (96%) в присутствии мелкодисперсного композита 3, со-

державшего наибольшее количество поверхностного тантала (табл. 1). Вероятно, уменьшение дисперсности частиц способствует поглощению видимого света $TaON$ и указывает на его участие в фотокаталитическом процессе. Невысокая степень деструкции СНЛ (72%) в присутствии образца 4 при облучении видимым светом обусловлена особенностями морфологии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом автоволнового горения в азоте ФСА с добавками металлического тантала (5, 10, 15 мас. %) синтезированы железосодержащие металлоке-

рамические композиты. Установлен фазовый состав композитов: основные фазы – β - Si_3N_4 , β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ и α -Fe, дополнительные фазы – TaON, Ta_2O_5 . Увеличение добавки Ta в шихту уменьшает температуру горения и влияет на морфологию поверхности синтезированных материалов, делая ее менее однородной. Методом электронной спектроскопии диффузного отражения определена ширина запрещенной зоны полупроводника β - Si_3N_4 , которая уменьшается с увеличением добавки тантала в исходную шихту ($E_g = 3.14$ – 3.25 эВ).

Изучены интегральные кислотно-основные свойства поверхности композитов, индикаторным методом Гаммета и Танабе установлено количество центров различной кислотности. Проведена оценка адсорбционной и фотокаталитической активности композитов в процессе деструкции СНЛ в условиях УФ- и видимого облучения. Адсорбционная активность композитов к СНЛ (~50%) определяется количеством активных центров с pK_a 5.5 и 11.3.

Установлены оптимальные условия для совмещения гетерогенного и гомогенного фотокатализа (композит 2, дисперсность 0.65–2.5 мм), приводящие практически к полной деградации СНЛ (98%) в условиях видимого света и добавки H_2O_2 .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030) и государственного задания ТНЦ СО РАН (проект № 121031800148-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ribeiro A.R., Nunes O.C., Pereira Manuel F.R. et al.* An Overview on the Advanced Oxidation Processes Applied for the Treatment of Water Pollutants Defined in the Recently launched Directive 2013/39/EU // *Environ. Int.* 2015. V. 75. P. 33–51. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.027>
2. *Huang J., Li R., Li D. et al.* One-Step Synthesis of Phosphorus/oxygen Co-Doped g - C_3N_4 /Anatase TiO_2 Zscheme Photocatalyst for Significantly Enhanced Visible-Light Photocatalysis Degradation of Enrofloxacin // *J. Hazard. Mater.* 2020. V. 386. P. 121634.
3. *Florent M., Giannakoudakis D.A., Bandosz T.* Detoxification of Mustard Gas Surrogate on ZnO_2/g - C_3N_4 Composites: Effect of Surface Features' Synergy and Day-night Photocatalysis // *Appl. Catal., B.* 2020. V. 272. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119038>
4. *Ершов Д.С., Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю.* Синтез, фотокаталитические и электрофизические свойства керамических материалов в системе $\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ // *Журн. неорган. химии.* 2022. Т. 67. № 1. С. 118–126. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22010032>
5. *Zhang P., Liu B., Li Yu. et al.* Egg White-Mediated Synthesis and Application of Ag/CeO_2 Photocatalyst for Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light Irradiation // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 14. P. 2036–2044. <https://doi.org/10.1134/S0036023621140096>
6. *Орлов В.М., Седнева Т.А.* Синтез и фотокаталитические характеристики мезопористого оксинитрида тантала // *Перспективные материалы.* 2017. № 1. С. 5–12.
7. *Duan Li, Liang Zeng, Bin Li et al.* Rapid Synthesis of Dielectric Tantalum-Based Oxynitrides // *Mater. Des.* 2020. V. 187. P. 108416. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108416>
8. *Fang C.M., Orhan E., de Wijs G.A., Hintzen H.T.* The Electronic Structure of Tantalum (oxy)nitrides TaON and Ta_3N_5 // *J. Mater. Chem.* 2001. № 11. P. 1248–1252. <https://doi.org/10.1039/B005751G>
9. *Qijie Jin, Bingxu Lu, Youchun Pan et al.* Novel Porous Ceramic Sheet Supported Metal Reactors for Continuous-Flow Catalysis // *Catal. Today.* 2019. № 3. P. 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.12.006>
10. *Sherstoboeva M.V., Bavykina A.V., Bolgaru K.A. et al.* Metal-Ceramic Composites for Photocatalytic Oxidation of Diclofenac in Aqueous Solution // *J. ChemistrySelect.* 2020. № 5. P. 1912–1918. <https://doi.org/10.1002/slct.201904010>
11. *Скворцова Л.Н., Болгару К.А., Шерстобоева М.В. и др.* Деградация диклофенака в водных растворах в условиях совмещенного гомогенного и гетерогенного фотокатализа // *ЖФХ.* 2020. Т. 94. № 6. С. 926–931. <https://doi.org/10.31857/S0044453720060242>
12. *Wadley S., Waite T.D.* Fenton Processes–Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. London: IWA Publishing, 2004. P. 111–135.
13. *Нечипоренко А.П., Кудряшова А.И.* Исследование кислотности твердых поверхностей методом рН-метрии // *ЖПХ.* 1987. Т. 60. № 9. С. 1957–1961.
14. *Нечипоренко А.П.* Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. СПб: Лань, 2017. 284 с.
15. *Гриценко В.А.* Электронная структура нитрида кремния // *Успехи физических наук.* 2012. Т. 182. № 5. С. 531–541. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0182.201205d.0531>
16. *Artukh I.A., Bolgaru K.A., Dychko K.A. et al.* Hydrogen Production by Photocatalytic Degradation of Organic Substances Using Iron-Containing Metal-Ceramic Composites Under UV and Visible-Light Irradiation // *J. ChemistrySelect.* 2021. № 6. P. 10025–10032. <https://doi.org/10.1002/slct.202102014>
17. *Cheng M., Zeng G., Huang D. et al.* Hydroxyl Radicals Based Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Remediation of Soils Contaminated with Organic Compounds: A review // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 284. P. 582–598. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.001>