

## СИНТЕЗ $\text{CuO-Cu}_4\text{O}_3$ КОМПОЗИТА В РЕАКЦИЯХ ГОРЕНИЯ НИТРАТ-ОРГАНИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ

© А. В. Евдокимова<sup>1</sup>, А. И. Ларионов<sup>2</sup>, А. С. Краев<sup>1</sup>, Н. А. Сироткин<sup>1</sup>,  
А. В. Хлюстова<sup>1,\*</sup>, А. В. Агафонов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН,  
153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1

<sup>2</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет,  
153000, г. Иваново, Шереметевский пр., д. 7

\* E-mail: avlada5577@gmail.com

Поступила в Редакцию 28 ноября 2022 г.

После доработки 25 декабря 2022 г.

Принята к публикации 25 декабря 2022 г.

*В реакциях горения нитрат-органических прекурсоров синтезирован композит на основе  $\text{CuO-Cu}_4\text{O}_3$  с использованием различных топливных добавок (глицерин, лимонная кислота, яичный альбумин и мочевины). Полученные порошки охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота и протестированы в качестве компонентов керамики и фотокатализаторов. Выявлено, что изменение природы топливной добавки не приводит к изменению фазового состава, но влияет на удельную поверхность образцов. Выявлена закономерность между размером частиц и диэлектрическими характеристиками полученных  $\text{CuO} + \text{Cu}_4\text{O}_3$ . Установлено, что все образцы обладают фотокаталитической активностью по отношению к красителю родамину Б, а образцы, обладающие большой удельной поверхностью, проявляют себя как эффективные сорбенты.*

Ключевые слова: метод растворного сжигания; композитные материалы;  $\text{Cu}_4\text{O}_3$

DOI: 10.31857/S0044461822110147; EDN: GSNSPR

$\text{Cu}_4\text{O}_3$  (парамелаконит) обладает уникальной стехиометрией из-за присутствия атомов меди с различной валентностью ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) [1]. Этот материал может быть использован для изготовления компонентов электроники, высокочастотной керамики, фотокатализаторов. Процедура традиционного химического синтеза  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  очень сложна из-за трудности стабилизации ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , поэтому для получения этого соединения используют особые подходы — сонохимический метод, биосинтез и метод лазерной абляции [2–4]. Перспективными методами синтеза наноструктурированных материалов на основе оксидов меди

являются высокотемпературный самораспространяющийся синтез и метод сжигания, основанный на взаимодействии нитрата металла и топлива (см., например, [5, 6]). Эти методы более эффективные и быстрые, чем первая описанная методика синтеза  $\text{Cu}_4\text{O}_3$ , которая заключалась в преобразовании смеси  $\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{O}$  в  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  через формирование аммиачного комплекса при  $T > 100^\circ\text{C}$  в течение 72 ч [7]. Непродолжительное время реакции горения нитрата металла с органическим топливом и выделение газов во время процесса препятствует росту размеров и агрегации частиц.

Природа топлива, используемого при растворном сжигании, оказывает влияние на характеристики конечного продукта [8–10]. При выборе топлива необходимо принимать во внимание несколько факторов: 1) способность к комплексообразованию с ионами металлов, например с  $\text{Cu}^{2+}$ , это повышает растворимость нитратов и предотвращает выпадение осадков при испарении воды и позволяет получить продукт без примесей; 2) энтальпию сгорания, которая определяет количество добавляемого топлива и возможность получения большого объема газов, что влияет на пористость получаемых продуктов реакции горения.

Цель работы — изучение закономерностей синтеза  $\text{CuO-Cu}_4\text{O}_3$  методом растворного сжигания при использовании топлива разной природы.

### Экспериментальная часть

Использовали следующие химические реагенты:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (х.ч.), глицерин (ч.д.а.), лимонную кислоту (ч.д.а.), мочевины (ч.д.а.), альбумин яичный (овальбумин) (х.ч.) (все — ООО ТД «ХИММЕД»), краситель родамин Б (Sigma-Aldrich, кат. № R6626).

Методика приготовления реакционных растворов заключалась в смешивании 0.25 М раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и топливной добавки, взятой в определенном мольном соотношении:  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]:[\text{глицерин}] = 1:2.5$ ;  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]:[\text{лимонная кислота}] = 1:1$ ;  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]:[\text{овальбумин}]$  в массовом соотношении 1:1;  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]:[\text{мочевина}] = 1:3$ . Раствор выдерживали в печи при  $350^\circ\text{C}$ . Время эксперимента варьировалось от 10 до 30 мин в зависимости от природы топлива. Наименьшее время (10 мин) требовалось в случае получения порошка без добавления топлива. Увеличение времени эксперимента до 20 мин при использовании лимонной кислоты, 25 мин — глицерина и мочевины и 30 мин — овальбумина связано с устойчивостью комплексов меди и вещества топлива.

Морфологию поверхности полученных образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (микроскоп Quattro S, Thermo Fisher Scientific). Фазовый состав полученного продукта исследовали на порошковом дифрактометре D2 PHASER (Bruker) в интервале углов  $2\theta = 20^\circ\text{--}80^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$ , расшифровку полученных дифрактограмм проводили с использованием кристаллографической базы данных (Crystallography Open Database).<sup>\*</sup> Размеры областей когерентного рассеяния рассчитывали по уравнению Шеррера. Удельную площадь поверхности и пористость получаемых порошков изучали методом

низкотемпературной адсорбции молекулярного азота с использованием автоматического анализатора пор NOVATouch NT LX (Quantachrome).

Фотокаталитические свойства синтезированных порошков изучали на примере реакции разложения родамина Б в водном растворе. В качестве источника излучения использовали ртутную лампу ДРВ-250 Вт (TDM Electric). 0.03 г порошка  $\text{CuO} + \text{Cu}_4\text{O}_3$  диспергировали в 0.5 л водного раствора родамина Б (концентрация  $1.2 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ ). Водную дисперсию помещали в цилиндрический сосуд, в котором располагается кварцевая трубка с источником излучения. Раствор перемешивали магнитной мешалкой и барботировали потоком воздуха для поддержания постоянной концентрации растворенного кислорода. Концентрацию красителя регистрировали спектрофотометрически с использованием спектрофотометра СФ 56 (ООО «ОКБ СПЕКТР»).

Адсорбционную способность полученных композитов по отношению к роданину Б оценивали до фотокаталитического эксперимента. Оценки проводили по убыли красителя из раствора.

Образцы, используемые для проведения диэлектрических измерений, прессовали в виде дисков диаметром 17 мм и толщиной  $\sim 1$  мм. Диски зажимали между двумя плоскими стальными электродами. Измерения проводили с использованием анализатора импеданса и амплитудно-фазовых характеристик Solartron SI 1260 (Solartron Analytical) в диапазоне частот  $25\text{--}10^6$  Гц.

### Обсуждение результатов

Все синтезированные образцы представляют собой смесь  $\text{CuO}$  (COD 7212242, пространственная группа C1 2/c1) и  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  (COD 9000603, пространственная группа I41/a m d:2) (рис. 1). В образце, полученном с использованием глицерина, присутствует металлическая медь. Полученные данные свидетельствуют о том, что природа топливной добавки не оказывает влияния на фазовый состав получаемых продуктов, что согласуется с результатами [8, 10]. Область когерентного рассеяния  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  образца, полученного без добавления топлива, составила 25.96 нм, 21.35 нм — при добавлении глицерина, 17.62 нм — при использовании лимонной кислоты, 27.01 нм — при добавлении овальбумина и 26.03 нм — при использовании мочевины.

Присутствие в образцах меди с разными степенями окисления можно объяснить протеканием конкурирующих реакций окисления–восстановления [реакции (I)–(IX)]. На первом этапе происходит раз-

<sup>\*</sup> <http://www.crystallography.net>

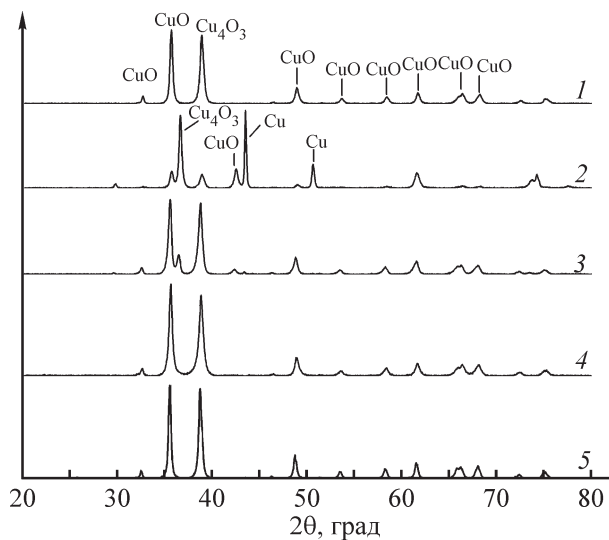
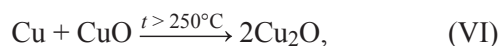
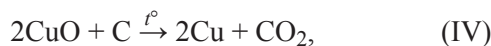
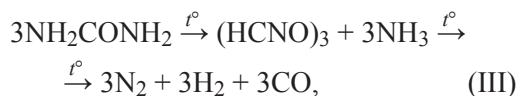
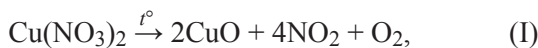


Рис. 1. Дифрактограммы образцов  $\text{CuO} + \text{Cu}_4\text{O}_3$ , полученных без использования топлива (1), с добавлением глицерина (2), лимонной кислоты (3), овальбумина (4) и мочевины (5).

ложение  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  до  $\text{CuO}$  и обугливание органического соединения, используемого в качестве топлива, например глицерина [реакции (I) и (II)]. При использовании в качестве топливной добавки мочевины термическое разложение топлива протекает через стадию образования циануровой кислоты [реакция (III)]. В процессе обугливания возможно образование ряда восстановителей, например  $\text{CO}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{H}_2$ . Следующий этап включает восстановление  $\text{CuO}$  до  $\text{Cu}$  и дальнейшее ее неполное окисление до  $\text{Cu}_2\text{O}$  [реакции (IV)–(VI)]. В дальнейшем происходит образование  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  [реакция (VII)] и восстановление  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  до  $\text{Cu}$  [реакции (VIII), (IX)]:



Природа топлива влияет на агрегацию образующихся частиц (рис. 2). В реакции горения без добавления топлива формируются частицы сферической формы со средним размером 150–280 нм. Овальбумин и мочевины способствуют слипанию структур неопределенной формы, в то время как использование глицерина и лимонной кислоты позволяет получить вытянутую цепочечно-сферическую структуру.

Природа топливной добавки влияет на площадь удельной поверхности продуктов реакции (см. таблицу). Использование глицерина и мочевины приводит к формированию структур с более развитой поверхностью и большим объемом пор, что, вероятно, связано с количеством выделяющихся газов.

Влияние частоты постоянного электромагнитного поля на диэлектрические характеристики синтезированных  $\text{CuO} + \text{Cu}_4\text{O}_3$  определяется типом поляризации диэлектриков. Все полученные образцы характеризуются уменьшением диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) с увеличением частоты электромагнитного поля, что объясняется эффектами дипольной и межфазной поляризации диэлектрика (рис. 3, а) [11]. Значения диэлектрической проницаемости при низких частотах электромагнитного поля различны у образцов, полученных с использованием топлива разной природы. Это связано с количеством кислородных вакансий (дефектов) в кристаллической решетке, которые вносят вклад в поляризацию направленного вращения и поляризацию пространственного заряда. Прослеживается тенденция увеличения  $\epsilon$  в области низких частот электромагнитного поля с уменьшением размеров области когерентного рассеяния, что может быть связано с одно- и полидоменной структурой полученных образцов. Это не согласуется с данными [12], где было установлено, что увеличение размеров области когерентного рассеяния с 15 до 66 нм приводит к росту значений диэлектрической проницаемости в 3 раза в диапазоне низких частот электромагнитного поля. На зависимостях  $\text{tg}\delta$  от частоты электромагнитного поля для образцов  $\text{CuO} + \text{Cu}_4\text{O}_3$ , полученных без использования топлива, а также с использованием глицерина и мочевины, присутствуют релаксационные пики в области  $10^5$ – $10^6$  Гц, характерные для однодоменных структур и обусловленные наличием дипольной поляризации и проводимости в диэлектрике (рис. 3, б). В экспериментах с другими образцами в исследуемом диапазоне частот электромагнитного поля максимум не регистрируется, что характерно для полидоменной структуры диэлектрика, поглощающей излучение высокого и сверхвысокого диапазона. Похожие характеристики были получены для структур типа перовскита [13]. Это может озна-

Структурные свойства поверхности синтезированных образцов  $\text{CuO} + \text{Cu}_4\text{O}_3$ 

Топливная добавка	Площадь удельной поверхности, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$		Удельный объем пор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Диаметр пор, нм
В отсутствие топливной добавки	2.56*	2.19**	0.004	3.40
Глицерин	30.75*	21.03**	0.032	3.06
Лимонная кислота	6.49*	4.12**	0.009	4.30
Овальбумин	3.89*	3.12**	0.007	4.28
Мочевина	24.64*	19.15**	0.035	3.06

\* Рассчитано методом полимолекулярной адсорбции Брунауэра–Эммета–Теллера.

\*\* Рассчитано методом Баррета–Джойнера–Халенды.

чать, что данные материалы можно использовать как компоненты керамики, используемой в диапазоне высоких и сверхвысоких частот электромагнитного поля.

Краситель родамин Б полностью разлагается под действием света в присутствии образцов  $\text{CuO} + \text{Cu}_4\text{O}_3$  (рис. 4, а). Высокая фотокаталитическая активность полученных образцов объясняется дефицитом кислорода в молекуле  $\text{Cu}_4\text{O}_3$ , что приводит к образованию дополнительных уровней в запрещенной зоне [14]. В присутствии  $\text{CuO} + \text{Cu}_4\text{O}_3$ , полученного с использованием лимонной кислоты

в качестве топлива, степень разложения красителя 99.99% достигается за меньшее время облучения (70 мин). Исключение составляет образец, полученный с использованием овальбумина в качестве топливной добавки, в присутствии которого краситель полностью разлагается за 240 мин. Это объясняется большим значением области когерентного рассеяния вследствие большего времени диффузии носителей заряда из объема к поверхности фотокатализатора. Для сравнения, подобные эффекты наблюдались в исследованиях фотокаталитического разложения родамина Б при использовании следующих систем:

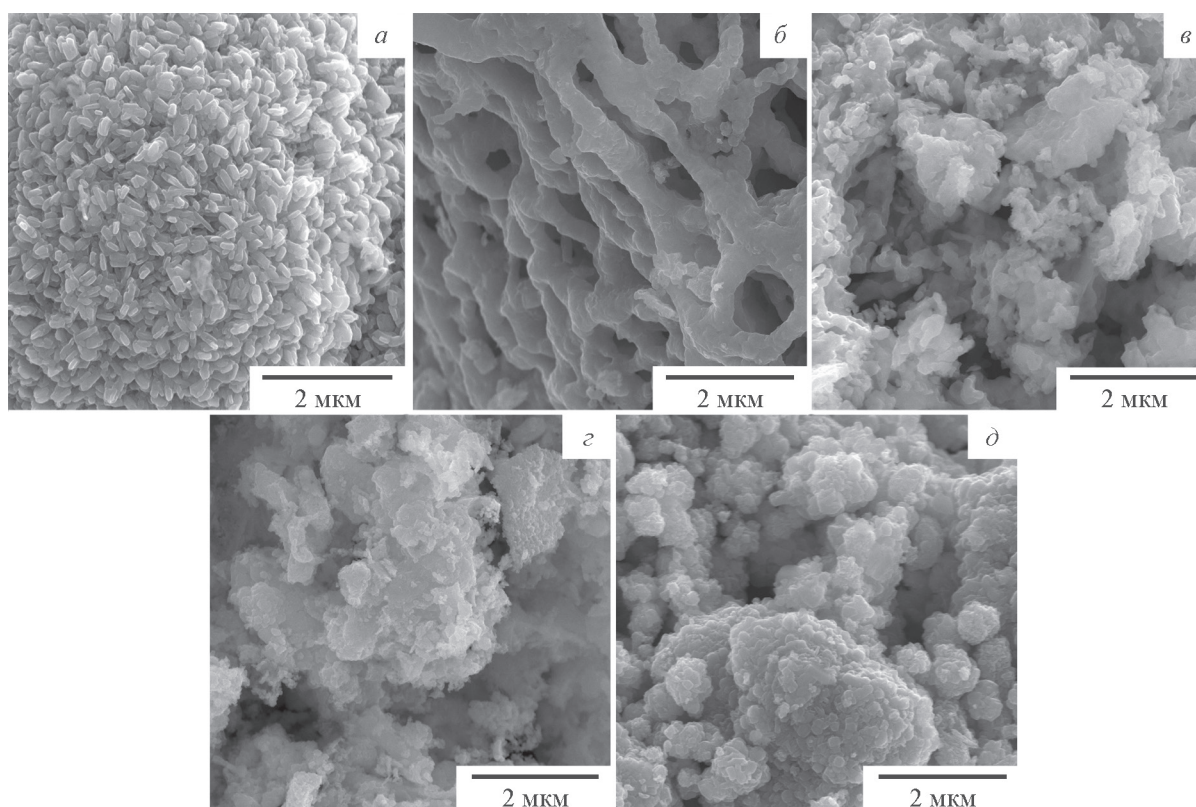


Рис. 2. Микрофотографии поверхностей порошков  $\text{CuO} + \text{Cu}_4\text{O}_3$ , полученных без использования топлива (а), с добавлением глицерина (б), лимонной кислоты (в), овальбумина (г) и мочевины (д).

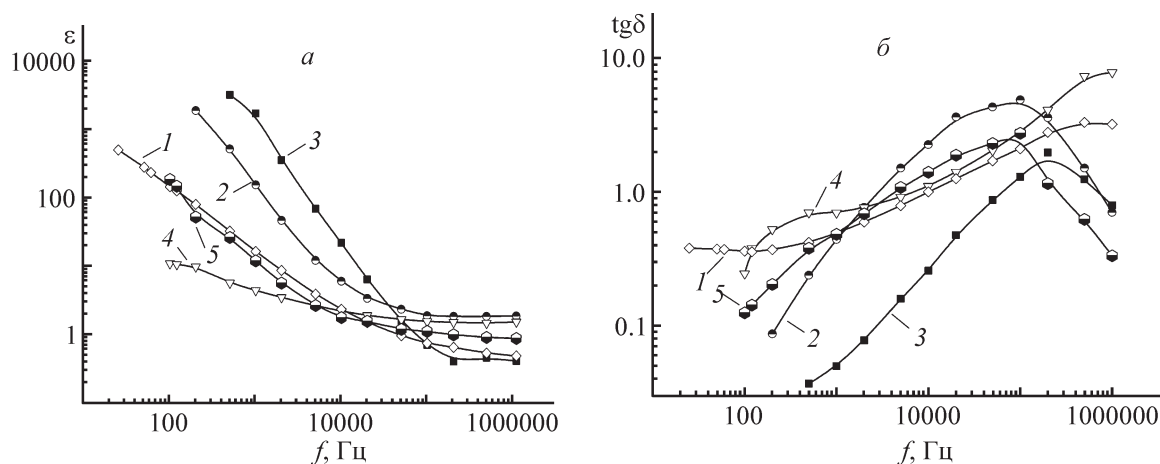


Рис. 3. Влияние частоты электромагнитного поля на диэлектрическую проницаемость и углы диэлектрических потерь образцов  $\text{CuO} + \text{Cu}_4\text{O}_3$ , полученных без использования топлива (1), с добавлением глицерина (2), лимонной кислоты (3), овальбумина (4) и мочевины (5).

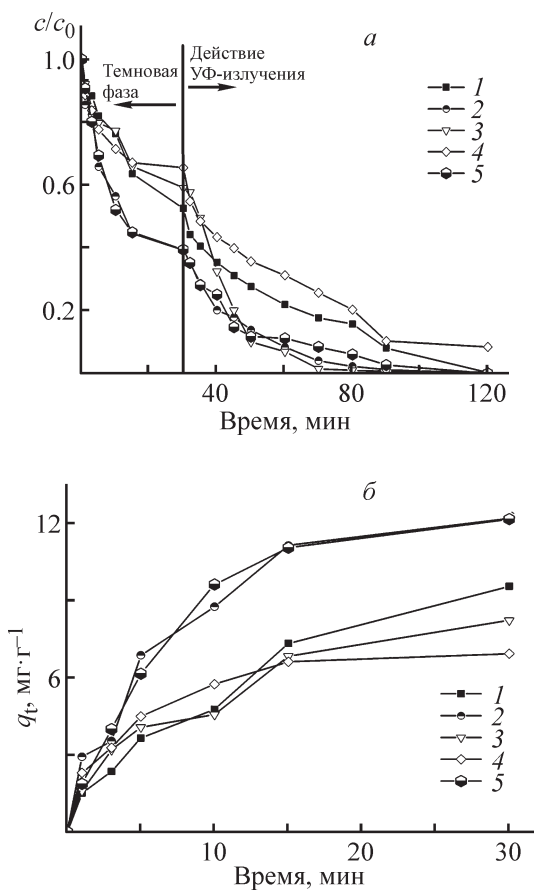


Рис. 4. Кинетические кривые изменения концентрации родамина Б (а), кинетические кривые сорбции родамина Б (б) в присутствии катализатора  $\text{CuO} + \text{Cu}_4\text{O}_3$ , полученного с добавлением глицерина (2), лимонной кислоты (3), овальбумина (4), мочевины (5); 1 — без добавок топлива.

$\text{Ce-CuFe}_2\text{O}_4$  [15],  $\text{CuO}$  [16],  $\text{ZnO/CuO}$  [17],  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  [18] и  $\text{Cu-CuO/WO}_3$  [19].

В процессах гетерогенного катализа важную роль играет удельная поверхность катализатора, которая определяет величину адсорбции вещества. На образцах  $\text{CuO} + \text{Cu}_4\text{O}_3$ , полученных с использованием глицерина и мочевины, сорбируется до 50% красителя от его начального содержания в растворе, что свидетельствует о высокой сорбционной емкости данных образцов (рис. 4, б). Высокие значения сорбционной емкости согласуются с большими значениями площадей удельных поверхностей и удельным объемом пор этих образцов (см. таблицу), что свидетельствует о протекании физической сорбции по механизму капиллярной конденсации. На образцах  $\text{CuO} + \text{Cu}_4\text{O}_3$ , полученных без добавления топлива, с использованием лимонной кислоты и овальбумина, с малыми площадями удельных поверхностей процесс сорбции может иметь химическую природу из-за присутствия кислотно-основных центров Бренстеда.

## Выводы

Природа органического топлива, используемого в реакциях горения  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , существенно влияет на свойства поверхности получаемых композитов на основе  $\text{CuO-Cu}_4\text{O}_3$  (морфология и удельные площади поверхности). Анализ диэлектрических и фотокаталитических характеристик синтезированных композитов показал их связь с размерами области когерентного рассеяния. Полученные данные позволяют рассматривать предложенный метод в качестве перспективного подхода к получению материалов для фотокатализа и компонентов керамики.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект №0092-2019-0003.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация о вкладе авторов

А. В. Агафонов и А. В. Евдокимова разработали методику эксперимента; А. В. Евдокимова, А. И. Ларионов синтезировали образцы и провели анализ литературы; А. С. Краев, Н. А. Сироткин проводили измерения диэлектрических и фотокаталитических характеристик полученных образцов; А. В. Агафонов, А. В. Хлюстова сформулировали концепцию статьи.

### Информация об авторах

*Евдокимова Анастасия Владимировна*  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8073-1510>

*Ларионов Андрей Иванович*  
ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-2853-1325>

*Краев Антон Сергеевич, к.х.н.*  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2896-5763>

*Сироткин Николай Александрович, к.х.н.*  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9887-4595>

*Хлюстова Анна Владимировна, к.х.н., доцент*  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6158-9651>

*Агафонов Александр Викторович, д.х.н., проф.*  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3375-6819>

### Список литературы

- [1] *O'Keeffe M., Bovin J. O.* The crystal structure of paramelaconite,  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  // *Am. Mineral.* 1978. V. 63. N 1–2. P. 180–185.
- [2] *Thanuja J., Nagaraju G., Naika H. R.* Biosynthesis of  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  nanoparticles using *Razma* seeds: Application to antibacterial and cytotoxicity activities // *SN Appl. Sci.* 2019. V. 1. N 12. P. 1–12.  
<https://doi.org/10.1007/s42452-019-1556-3>
- [3] *Kumar R. V., Mastai Y., Gedanken A.* Sonochemical synthesis and characterization of nanocrystalline paramelaconite in polyaniline matrix // *Chem. Mater.* 2000. V. 12. N 12. P. 3892–3895.  
<https://doi.org/10.1021/cm0005081>
- [4] *Arreguín-Campos M., Campos-Gonzalez E., Guillén-Cervantes A., Santos-Cruz J., Mayén-Hernández S. A., Zelaya-Angel O., de la L. Olvera M., Contreras-Puente G., de Moure-Flores F.* Synthesis of paramelaconite nanoparticles by laser ablation // *J. Laser Appl.* 2018. V. 30. N 1. ID 012012.  
<https://doi.org/10.2351/1.4986981>
- [5] *Mousses H. B., Новиков В. А., Амосов А. П.* Термодинамический анализ растворного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза наночастиц меди и ее оксидов // *Вектор науки ТГУ.* 2019. № 3. С. 15–22.  
<https://doi.org/10.18323/2073-5073-2019-3-15-22>
- [6] *Patil S. P., Patil S. P., Puri V. R., Jadhav L. D.* Synthesis and characterization of pure Cu and CuO nanoparticles by solution combustion synthesis // *AIP Conf. Proceed.* 2013. V. 1536. N 1. P. 1260–1261.  
<https://doi.org/10.1063/1.4810699>
- [7] *Morgan P. E. D., Partin D. E., Chamberland B. L., O'Keeffe M.* Synthesis of paramelaconite:  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  // *J. Solid State Chem.* 1996. V. 121. N 1. P. 33–37.  
<https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0005>
- [8] *Афонасенко Т. Н., Цырульников П. Г., Гуляева Т. И., Леонтьева Н. Н., Смирнова Н. С., Кочубей Д. И., Мироненко О. О., Свищицкий Д. А., Боронин А. И., Котолевич Ю. С., Супрун Е. А., Саланов А. Н.* Влияние природы топливной добавки при поверхностном самораспространяющемся термосинтезе на свойства катализаторов ( $\text{CuO-CeO}_2$ )/стеклоткань для селективного окисления CO в присутствии  $\text{H}_2$  // *Кинетика и катализ.* 2013. Т. 54. № 1. С. 61–70.  
<https://doi.org/10.7868/S0453881112060019>  
[*Afonasenko T. N., Tsyru'nikov P. G., Gulyaeva T. I., Leont'eva N. N., Smirnova N. S., Kochubei D. I., Mironenko O. O., Svintsitskii D. A., Boronin A. I., Kotolevich Yu. S., Suprun E. A., Salanov A. N.* ( $\text{CuO-CeO}_2$ )/glass cloth catalysts for selective CO oxidation in the presence of  $\text{H}_2$ : The Effect of the nature of the fuel component used in their surface self-propagating high-temperature synthesis on their properties // *Kinet. Catal.* 2013. V. 54. N 1. P. 59–68.  
<https://doi.org/10.1134/S0023158412060018>].
- [9] *Ostroushko A. A., Russkikh O. V.* Oxide material synthesis by combustion of organic-inorganic compositions // *Наносистемы: физика, химия, математика.* 2017. Т. 8. № 4. С. 476–502.  
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2017-8-4-476-502>
- [10] *Ashika S. A., Balamurugan S., Sama Fathima T. K., Mahitha Shri K., Palanisami N.* Combustion synthesis of CuO nanomaterials: Effect of different fuels on the structural, thermal, and optical properties // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2021. V. 10. N 11. ID 113001.  
<https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac31ce>
- [11] *Френкель Я., Губанов А.* Современное состояние теории поляризации диэлектриков // *Успехи физ. наук.* 1940. Т. 24. № 5. С. 68–121.  
<https://doi.org/10.3367/UFN.0024.194005d.0068>

- [12] *Bitra H. C. R., Rao A. V., Babu K. S., Rao G. N.* Synthesis and enhanced dielectric properties of copper oxide nanoparticles // *Mater. Chem. Phys.* 2020. V. 254. ID 123379. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123379>
- [13] *Иванова В. В., Гагулин В. В., Корчагина С. К., Шевчук Ю. А., Боготко В. В.* Синтез и свойства твердых растворов системы  $\text{BiFeO}_3\text{--DyMnO}_3$  // *Неорган. материалы.* 2003. Т. 39. № 7. С. 876–879. EDN: OOEWTV [*Ivanova V. V., Gagulin V. V., Korchagina S. K., Shevchuk Y. A., Bogatko V. V.* Synthesis and properties of  $\text{BiFeO}_3\text{--DyMnO}_3$  solid solutions // *Inorg. Mater.* 2003. V. 39. N 7. P. 745–748. <https://doi.org/10.1023/A:1024552228712>].
- [14] *Datta N., Jeffery J. W.* The crystal structure of paramelaconite,  $\text{Cu}_{12}^{2+}\text{Cu}_4^+\text{O}_{14}$  // *Acta Crystallogr. B: Struct. Crystal. Crystal Chem.* 1978. V. 34. N 1. P. 22–26. <https://doi.org/10.1107/S056774087800223X>
- [15] *Phutanon N., Pisitsak P., Manuspiya H., Ummartyotin S.* Synthesis of three-dimensional hierarchical CuO flower-like architecture and its photocatalytic activity for Rhodamine B degradation. // *J. Sci. Adv. Mater. Devices.* 2018. V. 3. N 3. P. 310–316. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2018.05.001>
- [16] *Cheng L., Jiang T., Zhang J.* Photoelectrocatalytic degradation of deoxynivalenol on  $\text{CuO--Cu}_2\text{O/WO}_3$  ternary film: Mechanism and reaction pathways // *Sci. Total Environ.* 2021. V. 776. ID 145840. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145840>
- [17] *Keerthana S. P., Yuvakkumar R., Ravi G., Pavithra S., Thambidurai M., Dang C., Velauthapillai D.* Pure and Ce-doped spinel  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  photocatalysts for efficient Rhodamine B degradation // *Environ. Res.* 2021. V. 200. ID 111528. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111528>
- [18] *Truong T. T., Pham T. T., Truong T. T. T., Pham T. D.* Synthesis, characterization of novel  $\text{ZnO/CuO}$  nanoparticles, and the applications in photocatalytic performance for Rhodamine B dye degradation // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020. V. 29. N 15. P. 22576–22588. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17106-0>
- [19] *Hao B., Guo J., Zhang L., Ma H.* Magnetron sputtered  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  heterojunction thin films for efficient photocatalysis of Rhodamine B // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 903. ID 163851. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163851>
-