

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗМЕРЕНИЕ IN SITU ЭНТАЛЬПИИ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО В ВОДНОЙ СРЕДЕ В ПРИСУТСТВИИ ДИОКСИДА ТИТАНА

© 2021 г. Р. Р. Мансуров^{a,*}, С. Д. Чернюк^a, А. П. Сафронов^{a,b}

^a Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Россия

^b Российская академия наук, Уральское отделение, Институт электрофизики, 620016, Екатеринбург, Россия

*e-mail: renat.mans@gmail.com

Поступила в редакцию 29.01.2021 г.

После доработки 07.04.2021 г.

Принята к публикации 08.04.2021 г.

Методом изотермической микрокалориметрии исследовано окисление красителя метилового оранжевого (МО) в водном растворе под действием окислительно-восстановительной системы — реактива Фентона ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), а также в водной суспензии наночастиц диоксида титана марки P25, проявляющих фотокаталитическую активность под действием УФ-облучения. В работе использовали калориметрическую ячейку оригинальной конструкции, обеспечивающую перемешивание суспензии TiO_2 , содержащей краситель метиловый оранжевый, при одновременном УФ-облучении. Показано, что процесс окисления МО в обоих случаях сопровождался значительным тепловыделением. С учетом степени превращения МО были рассчитаны значения энтальпии окисления красителя, которые составили $-(10.6 \pm 0.06) \times 10^6$ Дж/моль для реакции окисления МО реактивом Фентона и $-8.3 \pm 0.18 \times 10^6$ Дж/моль для реакции фотокаталитического окисления МО в присутствии частиц диоксида титана.

Ключевые слова: фотокаталитическая активность, диоксид титана, наносуспензии, микрокалориметрия

DOI: 10.31857/S0044453721100186

Особую роль среди технологий “зеленой химии” занимают процессы усовершенствованного окисления (Advanced oxidation processes (AOPs)). Данные процессы основаны на образовании сильных окислителей, главным образом гидроксильных радикалов ($\cdot\text{OH}$), способных эффективно разрушать широкий спектр загрязняющих веществ органической природы, включая красители и антибиотики [1].

Процессы усовершенствованного окисления достаточно многочисленны и в настоящее время активно исследуются. В основном они различаются между собой методом инициирования активных радикалов. Исторически первым представителем данной группы процессов является реакция Фентона, основанная на каталитическом разложении перекиси водорода в присутствии солей железа (II) в водной среде [2]. В настоящее время одним из наиболее эффективных процессов усовершенствованного окисления является реакция разложения перекиси водорода при УФ-облучении. Однако использование данной реакции для разрушения органических загрязнителей энергозатратно, поскольку требует использова-

ния УФ-излучения с длиной волны менее 300 нм. Кроме того, ее практическое применение вызывает трудности, связанные с транспортировкой и хранением химически нестабильной перекиси водорода.

Гетерогенный фотокатализ с использованием наночастиц TiO_2 лишен данных недостатков. Он также является процессом усовершенствованного окисления, занимая при этом особую позицию среди них, что обусловлено главным образом высокой эффективностью, доступностью, дешевизной, безопасностью и химической стабильностью наночастиц TiO_2 [3]. В этой связи вполне закономерным выглядит повышенное внимание исследователей к теме гетерогенного фотокатализа [4]. При этом особый интерес представляет изучение фотокаталитической активности частиц in situ, непосредственно при УФ-облучении [5].

В литературе имеется незначительное число работ, посвященных термодинамическому изучению процессов усовершенствованного окисления. Так, изотермическая микрокалориметрия использовалась для изучения окисления муравьиной кислоты с применением реактива Фенто-

на на основе мелкодисперсного минерала гетита в качестве источника ионов железа [6]. Было показано, что кинетика реакции окисления муравьиной кислоты с применением реактива Фентона гетерогенного типа описывается уравнением типа Ленгмюра–Хиншельвуда.

Ли с сотр. методом микрокалориметрии изучали фотокаталитическую активность частиц Ag/AgCl [5], а также частиц g-C₃N₄/Ag/Ag₃PO₄ [7]. В данных двух работах был впервые применен метод фотокалориметрии для изучения фотокаталитического окисления органических красителей (метиленовый синий и родамин Б). Подвод УФ-излучения в калориметрическую ячейку был осуществлен посредством оптоволокон [7]. Авторы выделяют два этапа реакции фотокаталитического окисления органического красителя: (1) поглощение тепла фотокатализатором с продуцированием гидроксильных радикалов и (2) выделение тепла при непосредственном фотокаталитическом окислении красителя. Авторы проделали большой объем экспериментальной работы по постановке нового метода изучения фотокаталитической активности. При этом, однако, не все проблемы экспериментального плана были успешно преодолены, что также признают сами авторы. Первая проблема обусловлена отсутствием взаимной компенсации тепловых потоков двух ячеек, в которых проводится УФ-облучение. Вторая проблема связана с отсутствием перемешивания частиц фотокатализатора при УФ-облучении, что обусловило низкий уровень аналитического сигнала от калориметрической ячейки.

В настоящей работе мы использовали метод микрокалориметрии для исследования in situ фотокаталитической активности наночастиц диоксида титана относительно окисления органического красителя метилового оранжевого. В более ранних работах мы исследовали методом спектрофотометрии кинетику фотокаталитического окисления метилового оранжевого в водных суспензиях TiO₂ [8] и полиакриламидных гидрогелях, наполненных TiO₂ [9]. Цель данной работы состояла в измерении энтальпии реакции фотокаталитического окисления молекул красителя метилового оранжевого в присутствии наночастиц диоксида титана в водной среде при УФ-облучении, а также энтальпии окисления данного красителя в водном растворе под действием реактива Фентона (Fe²⁺/H₂O₂), как модельной системы сравнения. В работе был использован калориметр перевернутого типа, обеспечивающий перемешивание суспензии частиц TiO₂ в калориметрической ячейке с одновременным УФ-облучением.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика фотокатализатора диоксида титана

В качестве фотокатализатора был использован нанодисперсный диоксид титана марки “P25” производства Evonik. Удельная поверхность была определена методом БЭТ по низкотемпературной равновесной сорбции паров азота на вакуумной сорбционной установке Micromeritics TriStar 3020 и составила величину 45.2 м²/г.

Электронно-микроскопические фотографии порошка были получены на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEOL JEM 2100. Методом графического анализа микрофотографий определяли распределение частиц по размерам, считая их сферическими, из которых были вычислены средние размеры частиц. Среднечисловой диаметр частиц d^n (ПЭМ) составил 39 нм. Средневзвешенный диаметр d^w (ПЭМ) – 115 нм. Существенное отличие среднечисловых и средневзвешенных размеров указывает на то, что распределение частиц по размерам является широким.

Фазовый состав порошка был охарактеризован методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D8 Discover в медном излучении с графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Обработка была выполнена с использованием программы TOPAS 2.1 с ритвельдским уточнением параметров. Установлено, что доминирующей является фаза анатаза (размер ОКР = 25 нм, параметры решетки: $a = 3.786 \text{ \AA}$, $c = 9.507 \text{ \AA}$), содержание которой равнялось 88 мас. %. Согласно литературным данным [10], именно фаза анатаза способствует проявлению фотокаталитической активности у наночастиц TiO₂. Помимо фазы анатаза была обнаружена фаза рутила (размер ОКР = 36 нм, параметры решетки: $a = 4.594 \text{ \AA}$, $c = 2.959 \text{ \AA}$), содержание которой составило 12 мас. %.

Эффективную ширину запрещенной зоны (ШЗЗ) диоксида титана определяли оптическим методом на основании спектров диффузного отражения в области 190–1400 нм, которые были получены на спектрофотометре UV-2600 Shimadzu с помощью приставки “интегрирующая сфера” (integrating sphere isr-2600 plus). Численное значение ширины запрещенной зоны определяли путем экстраполяции к оси энергии фотонов линейной части графика зависимости $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ [11]. Значение ШЗЗ составило 3.38 эВ.

Измерения размеров, а также распределения по размерам частиц диоксида титана в водной суспензии проводили методом динамического рассеяния света (ДРС) на анализаторе дисперсий Brookhaven 90BI-ZetaPlus. Измерения дзета-потенциала частиц диоксида титана в водной среде

проводили методом электрофоретического рассеяния света (ЭФРС) на том же приборе. Суспензию для измерений размера и дзета-потенциала частиц готовили при помощи встряхивания, без применения каких-либо высокоэнергетических методов диспергирования.

Микрокалориметрическое измерение *in situ*

Для измерения теплового эффекта реакции окисления красителя метилового оранжевого в присутствии реактива Фентона, а также в присутствии частиц фотокатализатора при УФ-облучении использовали микрокалориметр типа Кальве марки Setaram C80 с возможностью переворота калориметрического блока. При этом использовали два типа ячеек.

При исследовании реакции Фентона использовали стандартную ячейку для смешения компонентов посредством переворота (рис. 1а). Ячейка представляет собой стальной стакан, содержащий внутренний стакан меньшего объема. Во внутренний стакан помещали 1 мл раствора красителя определенной концентрации совместно с 1 мл 6 мМ раствора соли Мора. Во внешний стакан помещали 1 мл 0.3% водного раствора H_2O_2 . Соотношение $[\text{Fe}^{2+}] : [\text{H}_2\text{O}_2]$ составило 1 : 14. В работе [12] было применено аналогичное соотношение компонентов реактива Фентона при изучении окисления красителя метиленового синего. После термостатирования с помощью встроенного в калориметр устройства совершали три переворота рабочего блока, в результате чего содержимое внешнего и внутреннего стаканов смешивалось, что инициировало реакцию Фентона. Тепловой эффект процесса рассчитывали путем интегрирования кривой тепловыделения. В качестве модельного органического соединения, подвергаемого окислению, выступал метиловый оранжевый [13].

При исследовании гетерогенного фотокатализа необходимость в разделении исходных компонентов системы отсутствовала. Реакция окисления красителя в данном случае инициировалась излучением УФ-спектра, поступающим в ячейку по оптоволокну (Thorlabs M93L01) от источника УФ (Thorlabs M365FP1), спектр излучения которого имеет пик в районе 365 нм. Схема измерительной ячейки калориметра представлена на рис. 1б. Оптоволокну присоединялось к ячейке калориметра посредством соединения типа SMA905. Оптоволокну было изолировано от содержимого ячейки через оптическое стекло с герметизирующей прокладкой. Составные части ячейки стягивались фиксирующей гайкой. Интенсивность светового потока на выходе из оптоволокну составляла 60 мВт/см^2 по данным фотометра термопильного типа Thorlabs PM16-401.

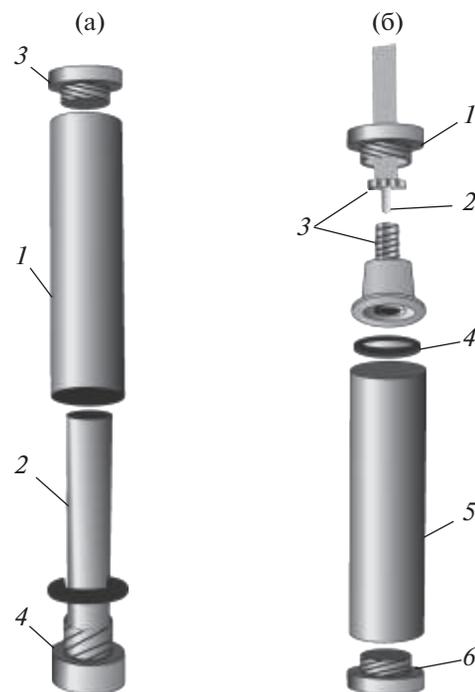


Рис. 1. Схема измерительной ячейки калориметра переворотного типа без подвода (а) и с подводом (б) УФ-излучения; а: 1 – стальной стакан, 2 – внутренний стальной стакан, 3 – фиксирующая гайка с дном, 4 – фиксирующая гайка; б: 1 – фиксирующая гайка, 2 – оптоволокну, 3 – соединение SMA905, 4 – оптическое стекло в стальной оправе, 5 – стальной стакан, 6 – фиксирующая гайка с дном.

При измерениях теплового эффекта осуществляли перемешивание содержимого ячейки переворотом рабочего блока калориметра.

Предварительно были получены кривые тепловыделения следующих процессов: УФ-облучение в течение 15 мин при непрерывном переворачивании пустой ячейки (1), а также ячейки, наполненной суспензией 1 г/л TiO_2 (2) или 1мМ раствором красителя (3). Тепловые эффекты всех трех процессов, рассчитанные интегрированием кривой тепловыделения, были близки друг к другу по величине и составили в среднем 151.5 ± 0.2 Дж. Эти данные показывают, что наличие суспензии частиц TiO_2 или раствора красителя в ячейке не влияет на количество тепла, регистрируемого при поглощении УФ-излучения ячейкой калориметра.

Для измерения теплового эффекта реакции фотокаталитического окисления красителя в ячейку заливали 3 мл раствора метилового оранжевого (МО) различной концентрации и добавляли навеску частиц TiO_2 для создания суспензии концентрацией 1 г/л. После термостатирования систему подвергали УФ-облучению в течение 15 мин при непрерывном переворачивании ячейки. Путем интегрирования полученных кривых

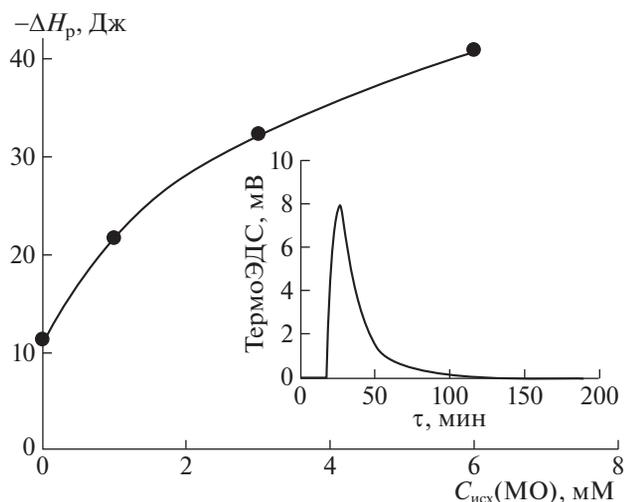


Рис. 2. Зависимость теплового эффекта реакции Фентона в зависимости от исходной концентрации красителя метилового оранжевого. Во врезке кривая тепловыделения реакции Фентона при отсутствии красителя.

тепловыделения были получены тепловые эффекты фотокаталитического окисления красителя под действием УФ-облучения в присутствии частиц TiO_2 . Из полученных значений вычитали полученную выше величину теплового эффекта при УФ-облучении ячейки с раствором красителя (151.5 ± 0.2 Дж). Полученная разность является искомой величиной энтальпии реакции фотокаталитического окисления красителя МО.

После завершения калориметрического измерения суспензию извлекали из калориметрической ячейки и центрифугировали при 9000 об./мин в течение 15 мин с целью определения остаточной концентрации красителя методом спектрофотометрии при помощи оптоволоконного зонда спектрофотометра Thorlabs Transmission Dip Probe TP22. Предварительно проводили калибровку спектрофотометра по концентрации красителя метилового оранжевого (МО) степени чистоты “х.ч.”. Измеряли оптическую плотность раствора при длине волны 464 нм. Для корректного измерения оптической плотности концентрированных растворов красителя применяли метод разбавления.

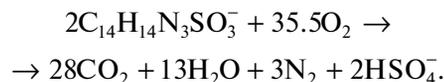
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На первом этапе исследований методом микрокалориметрии была изучена реакция окисления метилового оранжевого в присутствии реактива Фентона. Реактив Фентона является источником свободных радикалов – в процессе смешения его компонентов (раствора перекиси водорода и раствора соли железа (II)) происходит химическая ре-

акция, продуцирующая радикалы-окислители [2]. На рис. 2 (врезка) представлена кривая тепловыделения, полученная при смешении компонентов реактива Фентона в ячейке калориметра при отсутствии красителя. Кривая тепловыделения имеет вид кривой с максимумом, типичный для тепловых эффектов, регистрируемых в калориметрии типа Кальве. Регистрируемый тепловой эффект составил -11.37 ± 0.57 Дж.

При смешении в ячейке калориметра реактива Фентона с раствором метилового оранжевого (МО) кривые тепловыделения имели аналогичный вид, но высота и площадь пиков тепловыделения увеличивались за счет теплового эффекта реакции окисления МО. На рис. 2 представлена зависимость регистрируемого интегрального теплового эффекта реакции окисления МО в присутствии реактива Фентона от исходной концентрации МО.

Видно, что в присутствии красителя МО экзотермический эффект реакции значительно возрастает тем в большей степени, чем выше концентрации МО. В то же время зависимость теплового эффекта от содержания МО не является линейной и демонстрирует тенденцию к насыщению. Было установлено, что краситель в калориметрическом опыте окислялся не полностью. Методом спектрофотометрии была измерена остаточная концентрация красителя после проведения калориметрического опыта. Установлено, что только при исходной концентрации красителя равной 1 мМ наблюдалось его полное окисление. В остальных случаях МО окислялся лишь частично. Согласно данным спектрофотометрии степень превращения МО составила 0.66 при исходной концентрации красителя равной 3 мМ и 0.46 при 6 мМ. Измеренные значения энтальпии окисления были скорректированы с учетом степени превращения МО. Рассчитанная таким образом энтальпия окисления красителя МО практически не зависела от исходной концентрации красителя и составила величину $-(10.6 \pm 0.06) \times 10^6$ Дж/моль. Представляется уместным сравнить полученное значение энтальпии окисления красителя в присутствии реактива Фентона со стандартной энтальпией реакции полного окисления МО кислородом ($\Delta H_{\text{сгор}}^0$) по реакции:



Используя значение стандартных энтальпий образования приведенных в реакции веществ [14], по закону Гесса было рассчитано значение $\Delta H_{\text{сгор}}^0$ (МО), которое составило величину -15.9×10^6 Дж/моль (стандартная энтальпия образования иона $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SO}_3^-$ была рассчитана методом

молекулярного моделирования в программе CAShe 7.5 методом РМЗ и составила величину – 300.8 кДж/моль). Полученное расчетное значение энтальпии полного окисления МО кислородом имеет тот же порядок величины, что и измеренное калориметрически значение энтальпии окисления МО реактивом Фентона. При этом последнее приблизительно в 1.5 раза меньше по абсолютной величине. Такое соотношение понятно, если предположить, что в присутствии реактива Фентона не наблюдалось полного окисления МО до CO_2 и H_2O .

Вторым этапом работы было калориметрическое измерение энтальпии фотокаталитического окисления метилового оранжевого (МО) в присутствии частиц диоксида титана в водной среде. На рис. 3 представлено влияние исходной концентрации МО в растворе на тепловой эффект реакции фотокаталитического окисления красителя под действием УФ-облучения в течение 15 мин в присутствии частиц TiO_2 концентрации 1 г/л.

Из рис. 3 видно, что реакция окисления является экзотермической, а зависимость энтальпии реакции от концентрации МО в растворе имеет вид кривой с максимумом. При низких концентрациях МО тепловой эффект увеличивается пропорционально концентрации красителя. Начиная с концентрации 200 мкМ, происходит уменьшение теплового эффекта. Остаточная концентрация МО в ячейке была определена спектрофотометрически, что позволило рассчитать степень превращения красителя в калориметрической ячейке при разной исходной концентрации МО в растворе. Эти данные приведены в таблице 1. Там же представлены результаты расчета энтальпии фотокаталитического окисления МО в расчете на 1 моль при условии частичного превращения МО в процессе опыта. Видно, что величина энтальпии фотокаталитического окисления, рассчитанная на степень превращения МО практически не зависит от исходной концентрации красителя и составляет величину $-(8.26 \pm 0.18) \times 10^6$ Дж/моль.

Таким образом уменьшение теплового эффекта реакции (ΔH_p) связано с тем, что при высокой концентрации красителя не происходит его полного окисления. Мы предположили, что это связано с процессами агрегирования частиц TiO_2 в суспензии, что снижает их фотокаталитическую активность.

На рис. 4 представлены размер, а также величина дзета-потенциала частиц водной суспензии TiO_2 в зависимости от концентрации красителя МО. Величина дзета-потенциала является характеристикой, определяющей стабильность водных суспензий.

Видно, что при увеличении концентрации красителя до 200 мкМ наблюдается рост размера

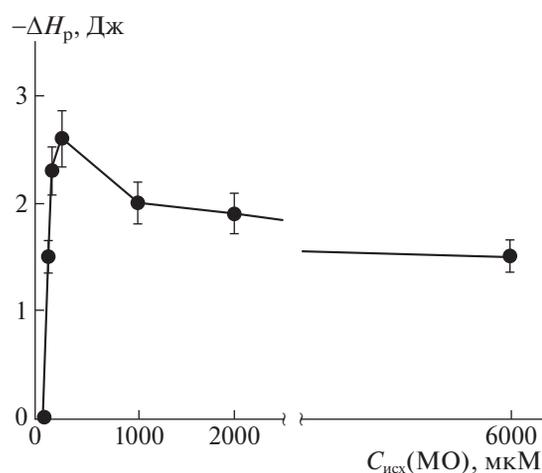


Рис. 3. Влияние исходной концентрации красителя на тепловой эффект реакции фотокаталитического окисления метилового оранжевого (МО) под действием УФ-облучения в течение 15 мин в присутствии частиц TiO_2 концентрации 1 г/л.

частиц от 150 до 250 нм, что обусловлено снижением величины дзета-потенциала суспензии по абсолютной величине. Дзета-потенциал частиц TiO_2 марки P25 в водной среде без использования специальных стабилизаторов положителен. Метилоранжевый — анионный краситель, поэтому он электростатически сорбируется на положительно заряженной поверхности частиц TiO_2 , снижая тем самым величину их дзета-потенциала вплоть до смены знака в изоэлектрической точке (ИЭТ). Следствием этого является агрегация частиц до размера более 3000 нм при концентрации красителя свыше 1000 мкМ.

Таким образом при концентрации красителя более 200 мкМ, отвечающей максимуму на зависимости энтальпии окисления от концентрации МО (рис. 3), наблюдается агрегация частиц TiO_2 в водной среде, что приводит к снижению их удель-

Таблица 1. Энтальпия реакции фотокаталитического окисления метилового оранжевого в водных растворах различной концентрации под действием УФ-облучения в течение 15 мин в присутствии частиц TiO_2

$C_{\text{исх}}(\text{МО}), \text{мкМ}$	$-\Delta H_p, \text{Дж}$	Степень превращения МО	$-\Delta H \times 10^6, \text{Дж/моль}$
60	1.51	1.00	8.33
100	2.34	0.94	8.16
200	2.62	0.51	8.49
1000	2.01	0.08	8.33
2000	1.93	0.04	7.92
6000	1.54	0.01	8.33

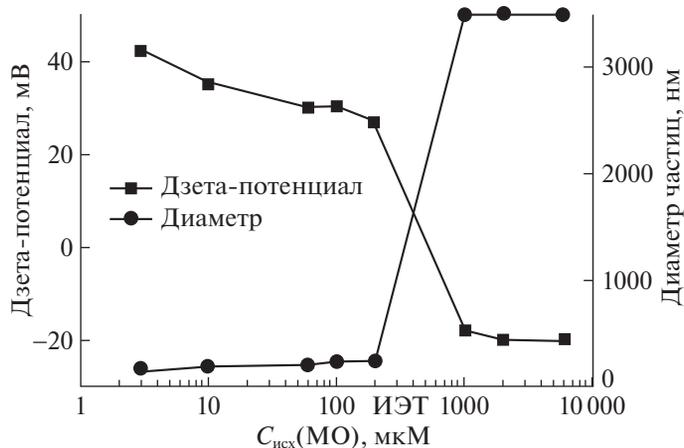


Рис. 4. Гидродинамический диаметр и величина дзета-потенциала частиц водной суспензии TiO_2 в зависимости от концентрации красителя метилового оранжевого.

ной поверхности. Это, в свою очередь, приводит к снижению фотокаталитической активности частиц TiO_2 , что проявляется в снижении степени превращения молекул МО в результате их фотокаталитического окисления.

Как видно из табл. 1, среднее значение энтальпии реакции фотокаталитического окисления молекул красителя метилового оранжевого (МО) в присутствии частиц диоксида титана, рассчитанное с учетом степени превращения МО, составляет величину $-(8.26 \pm 0.18) \times 10^6$ Дж/моль. Полученный тепловой эффект меньше, чем при окислении МО с помощью реактива Фентона на 15%.

Согласно закону Гесса, тепловой эффект химической реакции, зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути ее протекания. В настоящей работе был изучен процесс окисления молекул красителя МО в водной среде радикалами-окислителями, индуцируемыми двумя путями: с помощью реакции Фентона и гетерогенного фотокатализа с использованием наночастиц TiO_2 . Если предположить, что в обоих случаях продуцируются радикалы-окислители одного типа, то наблюдаемые различия в тепловых эффектах окисления МО в случае реакции Фентона и в случае гетерогенного фотокатализа, вероятно, обусловлены различиями в составе продуктов окисления красителя и их количественном соотношении. Следует отметить, что несмотря на значительное число публикаций по гетерогенному фотокатализу вообще и фотокаталитическому окислению красителей, в частности, вопрос детального механизма их окисления на поверхности фотокатализаторов остается открытым. Это обусловлено, прежде всего сложностью, многостадийностью процесса фотоиндуцирования ра-

дикалов-окислителей на поверхности наночастиц TiO_2 в водной среде [10].

Таким образом, методом калориметрии измерена энтальпия реакции окисления молекул красителя метилового оранжевого (МО) в гомогенном водном растворе под действием реактива Фентона ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) и в гетерогенной водной суспензии под действием УФ-облучения в присутствии фотокатализатора TiO_2 . В обоих случаях наблюдается выделение теплоты в процессе окисления МО. Установлено, что исходная концентрация красителя влияет на степень превращения метилового оранжевого как при его окислении реактивом Фентона, так и при фотокаталитическом окислении в присутствии частиц TiO_2 при УФ-облучении. С учетом степени превращения красителя были рассчитаны значения энтальпии окисления красителя МО, которые составили $-(10.6 \pm 0.06) \times 10^6$ Дж/моль и $-(8.26 \pm 0.18) \times 10^6$ Дж/моль в случае реактива Фентона и в случае фотокатализатора TiO_2 , соответственно. По порядку величины оба значения согласуются с теоретически рассчитанной величиной энтальпии полного окисления красителя МО до углекислого газа и воды.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-33-60015.

Авторы выражают благодарность М.С. Валовой за помощь в измерении ширины запрещенной зоны образца TiO_2 с использованием оборудования центра коллективного пользования ИОС УрО РАН "Синтез и анализ органических соединений". Авторы также выражают благодарность А.М. Мурзакаеву, А.И. Медведеву и К.И. Шабановой за помощь в проведении измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rauf M.A., Ashraf S.S.* // Chem. Eng. J. 2009. V. 151. № 1–3. P. 10.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.026>
2. *Zhang M. hui, Dong H., Zhao L., Wang D. xi, Meng D.* // Sci. Total Environ. 2019. V. 670. P. 110.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.180>
3. *Konstantinou I.K., Albanis T.A.* // Appl. Catal. B Environ. 2004. V. 49. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.010>
4. *Henderson M.A.* // Surf. Sci. Rep. 2011. V. 66. № 6–7. P. 185.
<https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.01.001>
5. *Li X. et al.* // Appl. Catal. B Environ. 2016. V. 181. P. 79.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.036>
6. *Nowicki L., Siuta D., Godala M.* // Thermochim. Acta. 2017. V. 653. № 1. P. 62.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.04.006>
7. *Li X. et al.* // Appl. Catal. B Environ. 2017. V. 217. P. 591.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.086>
8. *Mansurov R.R. et al.* // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. № 2. P. 179.
<https://doi.org/10.1134/S1070427217020033>
9. *Mansurov R.R., Safronov A.P., Lakiza N.V., Beketov I.V.* // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. № 10. P. 1712.
<https://doi.org/10.1134/S1070427217100238>
10. *Schneider J. et al.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 19. P. 9919.
<https://doi.org/10.1021/cr5001892>
11. *López R., Gómez R.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2012. V. 61. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>
12. *Dutta K., Mukhopadhyay S.* // J. of Hazardous Mat. 2001. V. 84. P. 57.
[https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00202-3](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00202-3)
13. *Youssef N.A., Shaban S.A., Ibrahim F.A., Mahmoud A.S.* // Egypt. J. Pet. 2016. V. 25. № 3. P. 317.
<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.07.017>
14. *Lide D.R.* CRC Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton: CRC Press, 2005. 2640 p.