

УДК 532.135

ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ Cu^{2+} НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНАТА КАЛЬЦИЯ И ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ЕГО СИНТЕЗА

© 2022 г. К. В. Иванов^{а,*}, О. В. Алексеева^а

^а Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, 153045 Россия

*e-mail: ivk@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 13.10.2021 г.

После доработки 13.10.2021 г.

Принята к публикации 14.10.2021 г.

Проведен сравнительный анализ влияния допирования Cu^{2+} на химический, фазовый состав, условия формирования индивидуальных особенностей получаемых порошков сложнооксидных материалов и их фотокаталитическую активность.

Ключевые слова: титанат кальция, синтез, наноматериалы, фотокаталитическая активность

DOI: 10.31857/S0044453722040124

Известно, что титанат кальция относится к группе перовскитных материалов и обладает достаточно хорошими сегнетоэлектрическими и диэлектрическими свойствами [1–3]. Среди областей применения данного материала наибольший интерес представляет фотокаталитическая очистка объектов окружающей среды от органических загрязнений и подавление жизнедеятельности микрофлоры как в водных растворах, так и в газовой фазе при помощи устройств на его основе. В настоящее время используемые способы обработки сточных вод на очистных сооружениях, включающие биологическое воздействие для повторного использования H_2O или сброс в экосистему, не позволяют полностью решить сложившуюся проблему [4–6]. В связи с этим достаточно актуальным могут быть разработка и создание эффективных фотокаталитически активных материалов для решения экологических проблем. В отличие от традиционных методов удаления загрязняющих веществ одним из преимуществ фотокатализа является минерализация органических загрязнителей в диоксид углерода и воду, при этом вторичных отходов в большинстве случаев не образуется. Другое преимущество катализа под действием света – возможность его проведения в водных, газообразных и твердофазных средах [7–9].

В литературе представлено большое количество публикаций, посвященных фотокатализаторам на основе диоксида титана. Несмотря на то, что достаточно хорошо изученным фотокатализатором является диоксид титана, CaTiO_3 (СТО)

имеет ряд преимуществ. В отличие от TiO_2 титанат кальция обладает кристаллической структурой, которая может вместить катионы для генерирования дефектов или создания избытка кислорода, что позволяет увеличить каталитическую активность. Кроме того, CaTiO_3 обладает невысокой стоимостью, хорошей стабильностью и стойкостью к фотокоррозии [9], его синтез прост.

Следует отметить, что ширина запрещенной зоны СТО составляет 3–3.5 эВ, это позволяет использовать CaTiO_3 не только в ультрафиолетовом диапазоне, но и в области видимого света [10]. Изучению фотоактивности как титаната кальция, так и других перовскитов преимущественно под действием ультрафиолетового света посвящены работы [11–14]. Для повышения способности к фотоактивации в области видимого света возможным решением может быть допирование CaTiO_3 ионами металлов, чтобы уменьшить ширину запрещенной зоны и минимизировать нежелательную рекомбинацию электронно-дырочных пар [15, 16]. Авторами работы [9] представлен золь–гель-синтез титаната кальция, допированного медью с различной степенью замещения. Исследования показали, что введение Cu^{2+} до 3% увеличивает фотокаталитическую активность материала в несколько раз как в ультрафиолетовой, так и в видимой области.

В последнее десятилетие особый интерес вызывает новый материал $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ССТО) на основе перовскита вследствие его высокой диэлектрической проницаемости и способности проявлять фотокаталитические свойства в види-

мой области спектра [17]. Авторами установлено, что $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ сочетает в себе фотокаталитические свойства TiO_2 и CuO , поглощает видимый свет [17, 18] вследствие наличия двух запрещенных зон 1.93 и 2.21 эВ [19].

На величину фотокаталитической активности твердофазного катализатора оказывают влияние также форма частиц, их размер и удельная площадь поверхности. В этом случае для создания материалов с заданными свойствами основополагающими факторами являются не только метод синтеза, но также время и условия синтеза, прекурсоры, поверхностно-активные вещества, pH, температура обработки и среда, в которой происходит отжиг [9]. Таким образом, учитывая указанные параметры, можно получать материалы различной степени кристалличности, морфологии в виде наноразмерных сферических частиц, стержней, трубок, волокон, в форме куба и т.д.

Цель настоящей работы – исследование процессов синтеза из растворов порошков на основе титаната кальция и $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, изучение их структурных особенностей и фотокаталитических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения предшественников керамических порошков СТО и ССТО применяли жидкофазный синтез в среде уксусной кислоты. В качестве исходных реагентов использовали $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$, CH_3COOH (лед.), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (все реактивы фирмы SIGMA-Aldrich) в стехиометрическом соотношении для СТО 1 : 1 оксидов $\text{CaO} : \text{TiO}_2$ и 1 : 3 : 4 к соответствующим оксидам $\text{CaO} : \text{CuO} : \text{TiO}_2$. Методика синтеза СТО заключалась в приготовлении раствора ацетата кальция с последующим добавлением по каплям $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ и выдержкой в течение 1 ч при непрерывном нагревании (85°C) и перемешивании. Получение предшественника ССТО отличается лишь приготовлением водного раствора $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с последующим взаимодействием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с CH_3COOH (лед.) и постепенным приливанием бутаоксида титана. Подробнее синтез предшественника титаната кальция и титанатакальциевой меди описан в работах [20, 21]. Полученные растворы высушивали в сушильном шкафу при 100°C до постоянной массы и отжигали на воздухе при температурах 200, 400, 600, 800 и 1100°C .

Образцы термически обработанных порошков исследовали с помощью ряда физико-химических методов анализа. Морфологию порошков изучали методом электронной сканирующей микроскопии (микроскоп Vega3 SBH Tescan) при напряжении 5.0 кВ. Гранулометрический состав определяли с помощью лазерного дифракцион-

ного анализатора “Zetasizer Nano ZS” (Malvern Instruments, Великобритания) в диапазоне от 0.3 нм до 10 мкм. С целью разрушения агломератов порошки предварительно обрабатывали в ультразвуковой ванне в среде изопропилового спирта в течение 1 ч. Удельную поверхность определяли методом адсорбции паров азота на высокоскоростном газовом сорбционном анализаторе NOVA 1200e. Термический анализ синтезированного порошка проводили на приборе Netzsch STA 409 C/CD. Рентгеноструктурный анализ синтезированных порошков выполняли на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α -излучение, напряжение 40 кВ). Фотокаталитическую активность порошка изучали спектрофотометрическим методом при облучении раствора родамина Б в суспензии 0.043 г порошка фотокатализатора в кварцевой термостатируемой ячейке ультрафиолетовым светом. Источником ультрафиолетового излучения служила ртутная лампа высокого давления мощностью 250 Вт с максимумом излучения при 365 нм. Установка подробно описана в работе [22]. Определение интенсивности максимумов поглощения анализируемых растворов родамина Б в области от 400 до 600 нм проводили на спектрофотометре LEKI SS2107UV.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Физико-химические характеристики полученных материалов

На рис. 1 приведены электронные изображения полученных порошков, отожженных в течение 1 ч при 800°C . На микрофотографиях видно, что материалы имеют полидисперсную агломерированную, но достаточно развитую структуру, о чем свидетельствуют в том числе наблюдаемые поры. Размер частиц порошка СТО составляет ~350–400 нм, а ССТО – от 500 нм.

На рис. 2 представлены кривые распределения частиц исследованного порошка по размерам в зависимости от температуры отжига. Как видно, практически все частицы имеют поперечный размер в интервале 100–1000 нм для СТО и от 100 до 2000 нм для ССТО. Кроме того, при термической обработке (600 и 800°C) образцов ССТО наблюдается бимодальный вид кривых распределения, а также происходит рост более мелких частиц. В случае отжига порошков титаната кальция размер частиц увеличивается, что, по-видимому, связано с их спеканием, образованием агломератов и особенностями формирования кристаллической фазы. В образцах СТО и ССТО при термической обработке в интервале от 100 до 200°C наблюдается уменьшение размера частиц, что вызвано удалением растворителя, воды и ряда ле-

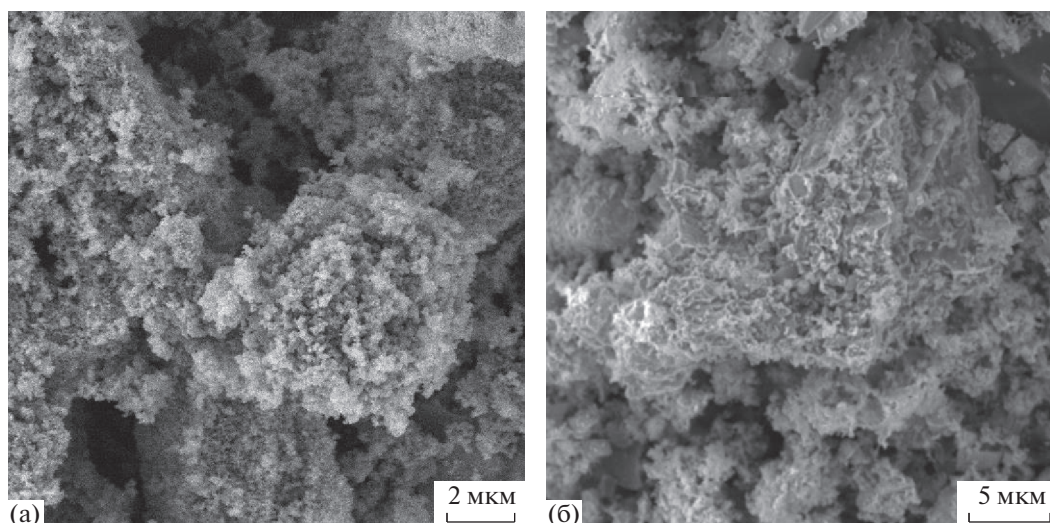


Рис. 1. СЭМ порошков СТО (а) и ССТО (б), прокаленных при 800°C.

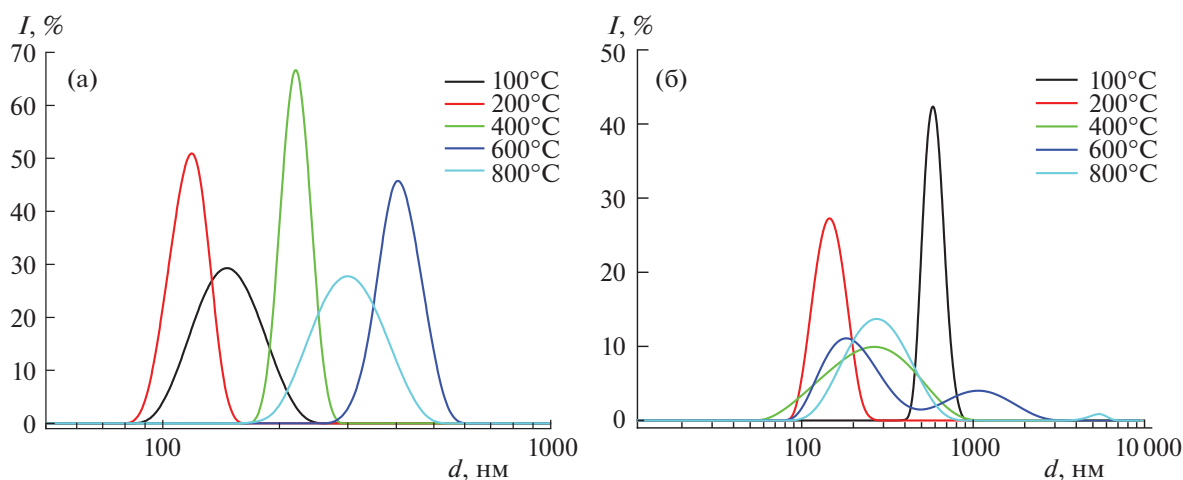


Рис. 2. Распределение частиц порошка по размерам в зависимости от температуры отжига; (а) СТО, где средний размер частиц 121 нм при 100°C, 150 нм – при 200°C, 220 нм – при 400°C, 307 нм – при 600°C и 398 нм – при 800°C; (б) – ССТО, где средний размер частиц 615 нм – при 100°C, 144 нм – при 200°C, 264 нм – при 400°C, 183 нм – при 600°C, 278 нм – при 800°C.

тучих органических включений, приводящих к разрушению образовавшихся агломератов.

Исследования пористости отожженных образцов предшественников CaTiO_3 и $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, проведенные методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, согласно классификации IUPAC [23], свидетельствуют о микро- и мезопорах в структуре материала.

Значения текстурных параметров, определенные из анализа изотерм для образцов СТО и ССТО, отожженных при 200 и 800°C, представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, для образцов, отожженных при 800°C, объем порового пространства

ССТО более чем в 10 раз, а для СТО – в 7 раз превосходит соответствующее значение для данных материалов, отожженных при 200°C. Термическая обработка сопровождается удалением органических групп и воды, находящихся в образце, что приводит к освобождению значительного объема порового пространства.

Удельную поверхность отожженных образцов определяли с использованием моделей ВЕТ и ВЈН. Как видно из табл. 1, с ростом температуры отжига значения $S_{\text{ВЕТ}}$ и $S_{\text{ВЈН}}$ увеличиваются. Между тем наблюдается некоторое различие в полученных значениях площадей поверхности, рассчитанных по моделям ВЕТ и ВЈН. Следует отметить, что допирование образца ионами меди

Таблица 1. Количественные характеристики пористости отожженных образцов предшественников CaTiO_3 и $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ при различных температурах отжига

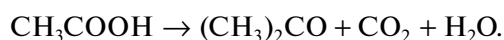
Параметр	200°C		800°C	
	СТО	ССТО	СТО	ССТО
$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	12.286	4.283	48.388	35.234
$S_{\text{ВН}}$, м ² /г	5.974	3.628	38.136	20.746
V_{T} , см ³ /г	0.019	0.008	0.132	0.077
$D_{\text{ав}}$, нм	6.285	7.162	1.089	8.697
$D_{\text{проб}}$, нм	3.542	3.984	3.210	3.144

Обозначения: $S_{\text{ВЕТ}}$ и $S_{\text{ВН}}$ – значения общей площади поверхности, рассчитанные с использованием моделей ВЕТ и ВН соответственно; V_{T} – общий объем пор, определяемый как объем жидкого азота, соответствующий его количеству, адсорбированному при относительном давлении $P/P_0 = 0.99$; $D_{\text{ав}}$ – средний диаметр пор; $D_{\text{проб}}$ – наиболее вероятный диаметр пор, соответствующий максимуму распределения пор по размерам.

приводит к снижению удельной площади поверхности.

Результаты термогравиметрического анализа синтезированного порошка предшественника CaTiO_3 и $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ позволяют детально рассмотреть тепловые процессы, протекающие при термодеструкции. На термограммах можно выделить три этапа, которые заканчиваются при разной температуре.

Для предшественника титаната кальция (рис. 3а) первый этап идет до температуры ~250°C, сопровождаясь потерей массы в количестве 9%, связанной с удалением остатков воды, ацетатных групп и ацетона. Образование ацетона, по-видимому, вызвано протеканием реакции разложения избытка уксусной кислоты при нагревании, что известно из данных масс-спектрометрии [21]:



Второй этап (от 250 до 500°C) обусловлен убылью массы (33%) вследствие разложения комплексов изобутилата титана с уксусной кислотой до диоксида титана и продуктов деструкции органических соединений. Третий этап изменения массы образца на участке кривой ТГ в интервале 500–800°C характеризует термическую декомпозицию карбоната кальция, присутствующего в материале в виде промежуточного продукта и образование непосредственно титаната кальция. На формирование порошка СТО указывает фазовый переход, наблюдаемый на ДСК кривой при 770°C, когда убыль массы материала остается неизменной. Общая убыль массы образца составила 48%.

Термическая декомпозиция предшественника $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (рис. 3б) представляет собой на первом этапе нагрев образца до температуры ~320°C, сопровождающийся потерей массы в количестве 36.5%, которая также связана с удалением из синтезированного порошка физически связанной воды, ацетатных групп и ацетона, образованного в результате частичного разложения уксусной кислоты. Участок кривой от 320 до 600°C характеризуется убылью массы (7.4%) вследствие разложения комплексов изобутилата титана с уксусной кислотой до диоксида титана и продуктов деструкции органических соединений. Последующее изменение массы образца (третий этап) при температурах 600–1000°C характеризует разложение карбоната кальция, присутствующего в материале в виде промежуточного продукта и образование непосредственно $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Общая убыль массы образца составила 48.5%.

Исследования предшественника СТО методом рентгенофазового анализа в ходе его термической обработки, приведенные на рис. 4а, позволили установить, что фаза титаната кальция начинает формироваться при 600°C, но полная кристаллизация CaTiO_3 к 800°C не завершается. На всех этапах термической обработки порошка наблюдается присутствие включений в виде кар-

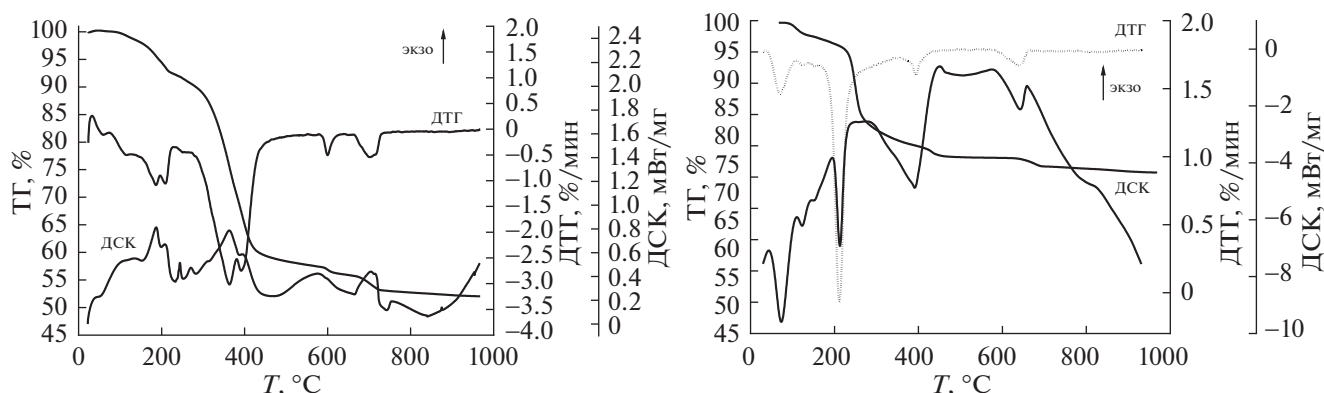


Рис. 3. ТГ/ДТГ/ДСК порошков синтезированных в СТО (а) и ССТО (б).

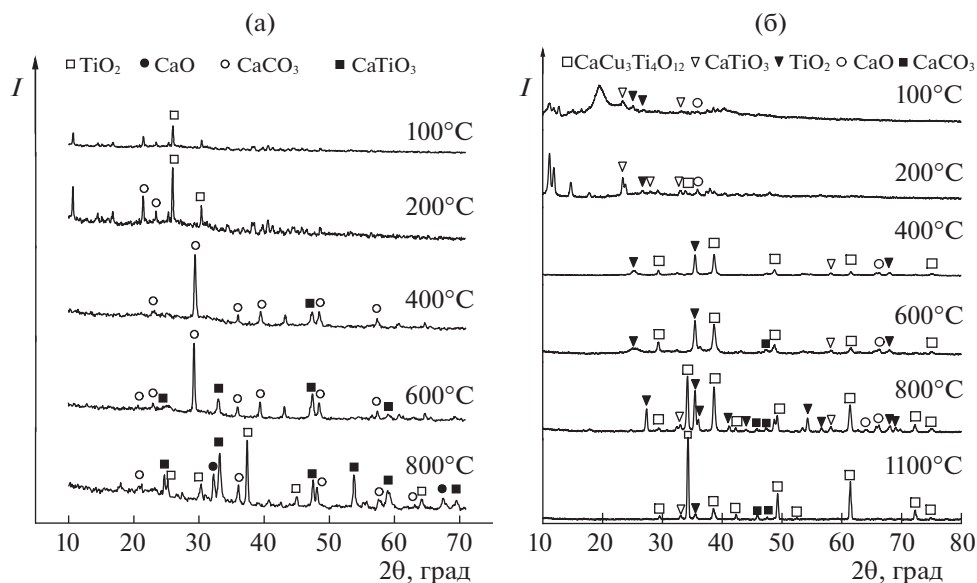


Рис. 4. Рентгенофазовый анализ термически обработанных порошков СТО (а) и ССТО (б).

боната кальция и диоксида титана. При этом TiO_2 находится преимущественно в фазе анатаза и брукита. Наблюдаемые максимумы при углах $2\theta = 21.06^\circ, 23.06^\circ, 36.09^\circ, 48.66^\circ, 57.24^\circ, 63.86^\circ$ относятся к CaCO_3 . Рефлексы при углах $2\theta = 26.56^\circ, 30.14^\circ, 31.87^\circ, 36.95^\circ, 44.89^\circ, 53.47^\circ, 67.39^\circ$ — TiO_2 ; $2\theta = 24.38^\circ, 33.19^\circ, 47.34^\circ, 59.27^\circ, 69.58^\circ$ соответствуют CaTiO_3 [20, 24].

Рентгенофазовый анализ предшественника титаната кальция — меди (рис. 4б) показывает формирование кристаллитов $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ при температуре 400°C , о чем свидетельствуют соответствующие рефлексы $2\theta = 29.57^\circ, 38.47^\circ, 49.38^\circ$ и 61.45° . Дальнейший отжиг приводит к появлению новых максимумов, наблюдаемых на рентгенограмме, и росту кристаллической фазы ССТО, формирование которой завершается при 1100°C ($2\theta = 29.57^\circ, 34.45^\circ, 38.47^\circ, 42.36^\circ, 49.38^\circ, 52.53^\circ, 61.45^\circ, 72.32^\circ, 74.92^\circ$). Кроме этого, в порошках наблюдаются примеси в виде карбоната кальция с рефлексами при углах $2\theta = 47.53^\circ, 48.52^\circ$, диоксида титана преимущественно в фазе рутила $2\theta = 27.46^\circ, 34.88^\circ, 36.12^\circ, 41.28^\circ, 44.08^\circ, 54.37^\circ, 56.68^\circ, 68.82^\circ, 69.07^\circ$, а также оксида кальция $2\theta = 64.71^\circ, 67.97^\circ$ и титаната кальция $2\theta = 33.4^\circ, 59.68^\circ$ [21, 25].

Фотокаталитические измерения

Фотокаталитическая активность порошков СТО, ССТО и их предшественников была исследована на примере реакции фотокаталитического деколорирования красителя родамина Б. На рис. 5 представлено изменение электронных спектров поглощения водного раствора родамина

Б в кварцевом реакторе под действием ультрафиолетового излучения лампы высокого давления мощностью 250 Вт с максимумом при 365 нм, где расстояние до лампы составляет 10 мм. Максимум поглощения родамина Б составил 552 нм. Как видно из рис. 5, с увеличением времени облучения водного раствора от 0 до 80 мин интенсивность максимума уменьшается, при этом наблюдается изменение окраски раствора от ярко-фиолетовой до бесцветной. Из спектров видно значительное уменьшение максимума полосы поглощения (особенно на рис. 5а), вызванное, по всей видимости, различием удельной площади поверхности, фазового состава и кристаллической структуры порошка СТО по сравнению с ССТО.

Согласно результатам изучения эффективности фотокаталитического разложения родамина Б (рис. 6), наиболее полная деградация красителя в водном растворе происходит при использовании в качестве фотокатализатора порошка СТО, высушенного при 100°C , а также прокаленного при 800°C . Деколорирование красителя на образце СТО при 800°C составило 99.5%, а при температуре 100°C — 91.7%. Для ССТО доля декомпозиции родамина Б в растворе составила 84.4%, тогда как при 100°C — 52.1%.

Для анализа процесса адсорбции красителя использовали общую кинетическую модель химических реакций, а именно Лагергрена псевдопервого и псевдодвухго порядка. Кинетическая зависимость псевдопервого порядка [26] выражается уравнением:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t,$$

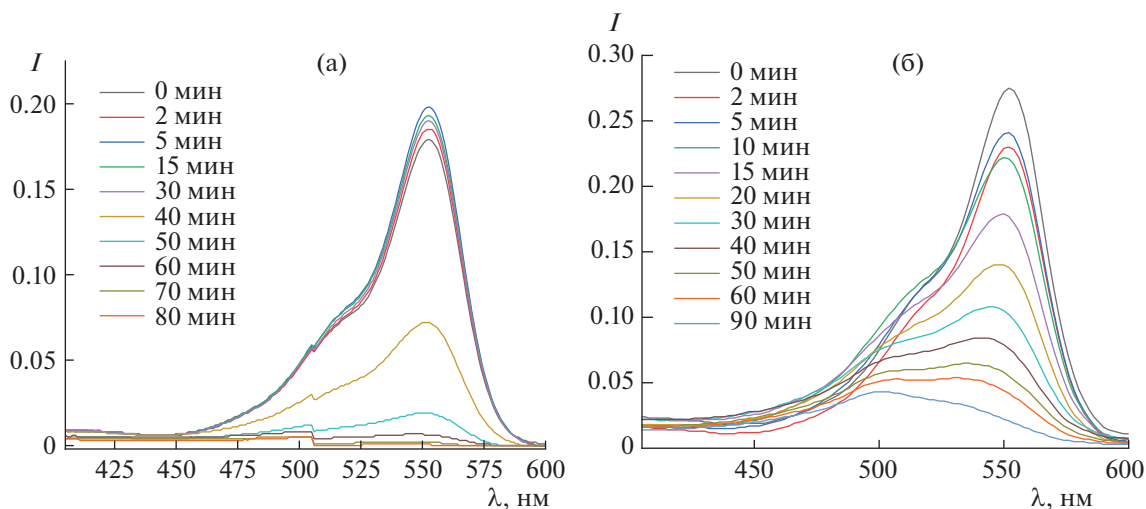


Рис. 5. Спектры абсорбции родамина Б под действием ультрафиолетового излучения в водном растворе порошком СТО, обожженным при 800°C (а) и ССТО, обожженным при 1100°C (б).

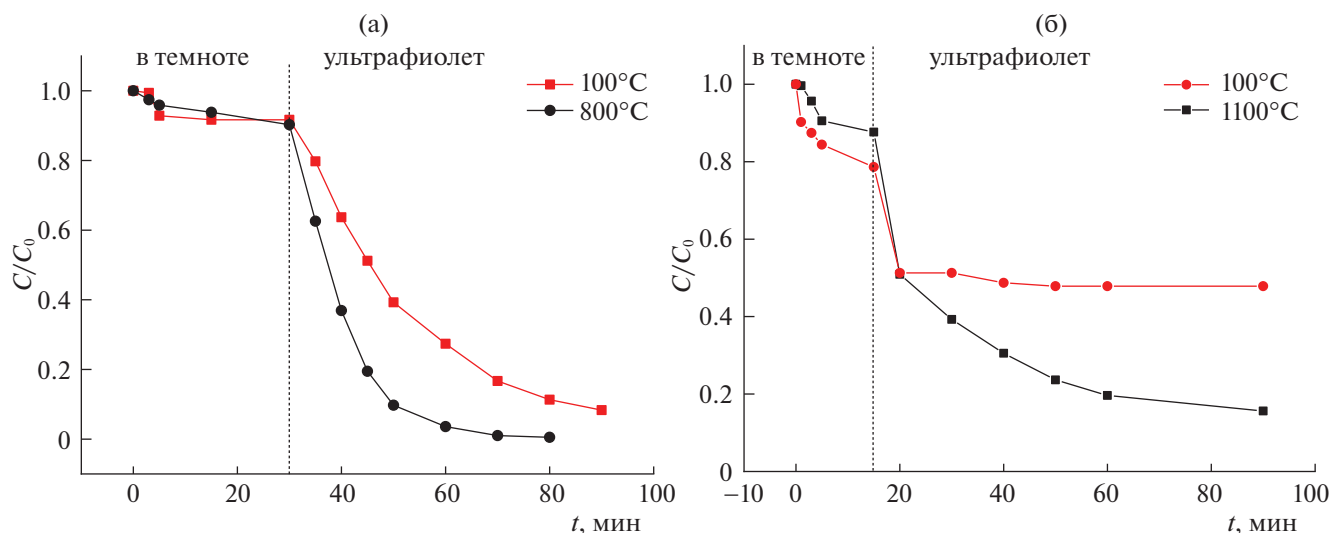


Рис. 6. Фотокаталитическое разложение родамина Б в темноте и под действием ультрафиолета и порошка СТО, термически обработанным при 100°C и 800°C (а) и ССТО, термически обработанным при 100°C и 1100°C (б).

где q_e и q_t (мг/г) – количество адсорбированного родамина Б в состоянии равновесия и в определенный момент времени соответственно; t – время контакта (мин); k_1 – константа скорости псевдопервого порядка (мин⁻¹), определяемая по наклону участка $\ln(q_e - q_t)$ к t .

Линеаризованная модель псевдвторого порядка выражается следующим уравнением [26]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e},$$

где k_2 – константа псевдвторого порядка, г/(мг мин).

Согласно кинетической модели псевдопервого порядка (рис. 7) значения R^2 (коэффициент корреляции) адсорбции родамина Б на образцах СТО находятся в диапазоне от 0.85 до 0.89, а на образцах ССТО – от 0.64 до 0.94. Наблюдаемая кинетика адсорбции для порошка ССТО, высушенного при 100°C, недостаточно точно описывается моделью псевдопервого порядка в силу линейных зависимостей лишь при малых временах контакта фаз. Полученный вид зависимости в указанных координатах свидетельствует, по всей видимости, о смешанной диффузионной кинетике процесса. Константы скорости для кинетической модели псевдопервого порядка для порошка ССТО, высу-

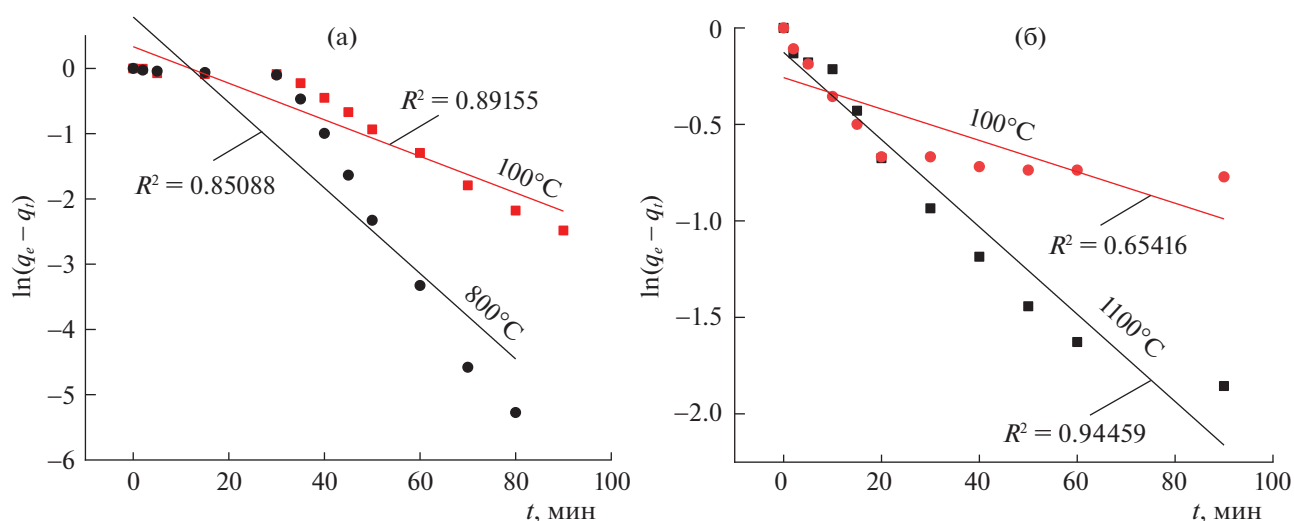


Рис. 7. Кинетика модели псевдопервого порядка адсорбции родамина Б на образцах СТО (а) и ССТО (б).

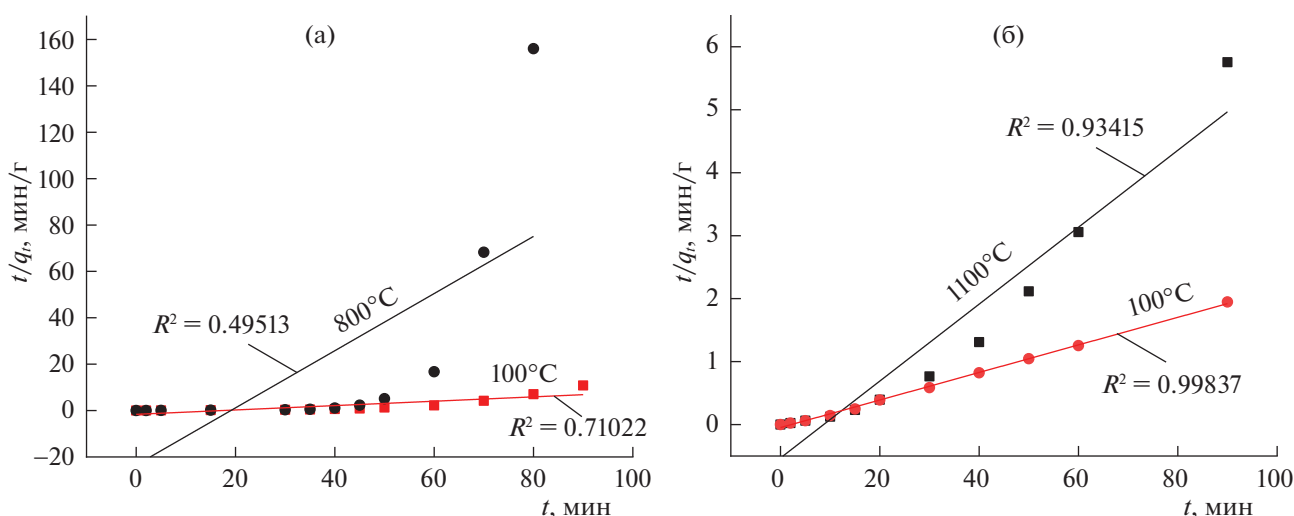


Рис. 8. Кинетика модели псевдвторого порядка адсорбции родамина Б на образцах СТО (а) и ССТО (б).

шенного при 100°C , составили 0.00814 мин^{-1} , а для $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ – 0.02261 мин^{-1} , а СТО при 100°C – 0.028 мин^{-1} и 800°C – 0.0655 мин^{-1} .

Согласно результатам изучения кинетики модели адсорбции родамина В (рис. 8) псевдвторого порядка, значение R^2 для образца, отожженного при 100°C , составило 0.998 , а при 1100°C – 0.934 , для СТО при 100°C – 0.50 и при 800°C – 0.71 . Константа скорости адсорбции красителя порошком ССТО равна соответственно 0.02 и 0.06 , для СТО – 0.09418 и $1.23205 \text{ г}/(\text{мг мин})$.

Сравнительный анализ образцов показал, что кинетика адсорбции ССТО, полученного термической обработкой при 1100°C , а также порошков СТО при 100 и 800°C хорошо описывается моделью псевдопервого порядка. Образец ССТО, вы-

сушенный при 100°C , описывает процесс адсорбции моделью псевдвторого порядка [27].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные растворным методом в кислой среде образцы СТО и ССТО имеют размер частиц, не превышающий 400 нм . Вместе с этим допирование ионами меди приводит к более широкому интервалу распределения частиц по размерам при 800°C , имеющим бимодальный характер. Обнаружено, что введение в структуру CaTiO_3 меди приводит к снижению площади поверхности, по всей видимости, вследствие снижения температуры плавления по сравнению с титанатом кальция. Исследования формирования кристаллической структуры синтезируемых материалов в

ходе их термической обработки позволили установить, что для ССТО фаза начинает формироваться при более низкой температуре – в области 400°C, в то время как для СТО – ~600°C.

Проведенное исследование фотокаталитической активности порошков CaTiO_3 с допированием в него ионами меди $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ и их предшественников показало, что наибольшее значение активности в реакции деградации родамина Б под действием ультрафиолетового излучения проявляет титанат кальция. По всей видимости, это обусловлено более развитой поверхностью титаната кальция, наличием в его структуре диоксида титана в виде примеси, образующейся в ходе термообработки при 800°C, причиной чего является непродолжительный отжиг материала (всего 1 ч) и относительно невысокая температура.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Выражаем благодарность Центру коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по государственному заданию № АААА-А21-121011590021-1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ezat G.S., Hussen S.A., Aziz S.B.* // J. Light and Electron Optics. 2021. V. 241. P. 166963
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.166963>
- Manjunath K., Thimmanna C.G.* // Curr. Nanomater. 2016. V. 1. № 2. P. 145.
<https://doi.org/10.2174/2405461501666160805125748>
- Moreira M.L., Paris E.C., Nascimento G.S. et al.* // Acta Mater. 2009. V. 57. № 17. P. 5174.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.07.019>
- Solis R.R., Bedia J., Rodríguez J.J. et al.* // Chem. Eng J. 2021. V. 409. P. 128110.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128110>
- Kümmerer K., Dionysiou D.D., Olsson O. et al.* // Sci. 2018. V. 361. № 6399 P. 222.
<https://doi.org/10.1126/science.aau2405>
- Rodríguez-Narvaez O.M., Peralta-Hernandez J.M., Goonetilleke A., Bandala E.R.* // Chem. Eng. J. 2017. V. 323. P. 361.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>
- Acharya R., Parida K.* // J. Environ. Chem. Eng. 2020. V. 8. № 4.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103896>
- Wen J., Li X., Liu W. et al.* // Chinese J. Catal. 2015. V. 36. № 12. P. 2049.
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60999-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60999-8)
- Passi M., Pal B.* // Powder Technology. 2021. V. 388. P. 274.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.04.056>
- Oliveira L.H., De Moura A.P., La Porta F.A. et al.* // Mater. Res. Bull. 2016. V. 81. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.04.024>
- Senthilkumar P., Arockiya D., Kavinkumar T. et al.* // ACS Sustain. Chem. Eng. 2019. V. 7. № 14. P. 12032.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00679>
- Phoon B.L., Lai C.W., Juan J.C. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy 2019. V. 44. № 28. P. 14316.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.166>
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.166>
- Pei J., Meng J., Wu S. et al.* // J. Alloy. Compd. 2019. V. 806. P. 889
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.294>
- Tao R., Li X., Li X. et al.* // Nanoscale. 2020. V. 12. № 15. P. 8320.
<https://doi.org/10.1039/D0NR00219D>
- Mitsunobu I., Masayoshi H., Hiromi K. et al.* // J. Colloid and Interface Sci. 2000. V. 224. № 1. P. 202.
<https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6694>
- Pinatti I.M., Mazzo T.M., Gonçalves R.F. et al.* // Ceramics International. 2016. V. 42. P. 1352.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.074>
- Kushwaha H.S., Madhar N.A., Ilahi B. et al.* // Scientific Reports. 2016. V. 6. № 1. P. 18557.
<https://doi.org/10.1038/srep18557>
- Kushwaha H.S., Thomas P., Vaish R.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 87241.
<https://doi.org/10.1039/c5ra16518k>
- Clark J.H., Dyer M.S., Palgrave R.G.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 4. P. 1016.
<https://doi.org/10.1021/ja1090832>
- Иванов К.В., Алексеева О.В., Агафонов А.В.* // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 5. С. 519.
<https://doi.org/10.31857/s0002337x20040065>
- Иванов К.В., Алексеева О.В., Агафонов А.В.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 10. С. 1338.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20100098>
- Gerasimova T.V., Evdokimova (Galkina) O.L., Kraev A.S. et al.* // Microporous Mesoporous Mater. 2016. V. 235. P. 185.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.08.015>
- Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al.* // Pure and Applied Chemistry. 1985. V. 57. P. 603.
<https://doi.org/10.1515/iupac.57.0007>
- Lei X., Xu B., Yang B.* // J. Alloys and Compounds. 2017. V. 690. P. 916.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.213>
- Supriya D.M., Rajani M.R., Phani A.R.* // Materials Today: Proceedings. 2017. V. 4. № 11 P. 12021.
- Lagergren S.* // Kung Sven Vetén Hand. 1898. V. 24. P. 39.
<https://doi.org/10.1023/B:JMSE.0000038920.30408.77>
- Ho Y.S., McKay G.* // Process Biochem. 1999. V. 34. P. 451.
[https://doi.org/10.1016/s0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/s0032-9592(98)00112-5)