

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТИ СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ СВЕТА И ТЕМНОТЫ

© 2022 г. В. Ф. Смирнов^{1,*}, О. Н. Смирнова¹, А. Ю. Шишкин¹, Д. Г. Фукина¹,
А. В. Корягин¹, Е. В. Сулейманов¹

¹Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

*E-mail: biodeg@mail.ru

Поступила в редакцию 01.02.2021 г.

После доработки 26.10.2021 г.

Принята к публикации 26.10.2021 г.

Исследована антимикробная активность мелкодисперсных частиц субмикронного размера WO_3 и $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ по отношению к бактериям *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus*. Установлено, что все исследуемые соединения вызывают снижение выживаемости бактерий как в условиях темноты, так и в условиях света. Показано, что уменьшение размеров частиц $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ усиливает их антимикробный эффект. Действие света (мощность источников 30 и 50 Вт) усиливает антимикробную активность исследуемых соединений, особенно для $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ с меньшим размером частиц, что говорит об их фотокаталитической активности. С увеличением длительности экспозиции антимикробный эффект исследуемых соединений усиливается. Отмечена неоднозначность действия источников освещения разной мощности на бактерии, что может быть связано с их физиолого-биохимическими особенностями.

DOI: 10.56304/S1992722322020169

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды некоторых металлов (ZnO , TiO_2 , CuO) находят широкое применение в качестве антимикробных препаратов в медицине, ветеринарии и сельском хозяйстве, а также в качестве средств защиты промышленных материалов от микробиологических повреждений [1]. В настоящее время среди таких антимикробных препаратов нового поколения все больше внимания уделяется мелкодисперсным микро- и наноразмерным частицам оксидов металлов, в частности оксидам цинка и титана. Для данных соединений отмечена фотокаталитическая активность, т.е. при воздействии на них света в областях спектра, соответствующих их ширине запрещенной зоны, имеет место возрастание антимикробного эффекта. Известно, что фотокаталитический эффект указанных выше оксидов металлов и их антимикробное действие зависят от целого ряда факторов: размера и формы частиц, их концентрации, светового спектра, мощности освещения и др. [2–5]. В последнее время фотокаталитическому эффекту оксидов металлов уделяется большое внимание в связи с возможностью использования данных материалов для получения экологичного топлива — водорода [6–8]. Исследование фотокаталитиче-

ского усиления антимикробной активности мелкодисперсных частиц оксидов металлов весьма интересно и для обеззараживания воды и воздуха [9].

Согласно [7, 10–13] TiO_2 , ZnO , другие простые оксиды металлов и их модификации фотокаталитически активны только в УФ-диапазоне или близком к УФ-области видимом свете, который составляет лишь небольшую часть спектра солнечного излучения. УФ-диапазон составляет всего около 5–9% в спектре солнечного света (100–400 нм), при этом распределение интенсивности между этими длинами волн не одинаково, основная часть приходится на 350–400 нм. Соединения, поглощающие свет с длиной волны менее 400 нм, работают под действием солнечного света малоэффективно и требуют отдельный источник излучения на длине волны поглощения. Например, большое количество работ посвящено модификации оксида титана с целью смещения его края фундаментального поглощения с 3.2 эВ (387 нм) в область менее 3 эВ (400 нм) [14, 15]. В связи с этим актуальным является поиск новых соединений, которые поглощают свет в видимом диапазоне, т.е. проявляют фотокаталитическую активность.

Цель данной работы – исследование и сравнение антимикробной активности соединений на основе оксидов металлов по отношению к бактериям *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus* в условиях темноты и действия света.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследований использовали: оксид вольфрама(III) (WO_3) (**1**); сложный оксид $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ со структурой β -пирохлора, средним диаметром частиц 4658 нм (**2**) и 736 нм (**3**).

Среди простых оксидов наиболее привлекательным является оксид вольфрама (**1**) с относительно небольшой шириной запрещенной зоны (~2.8 эВ), что приводит к поглощению синего света (462 нм) [16]. Известно, что WO_3 способен к фотокаталитическому окислению органических соединений под действием видимого света [17]. В качестве образца мелкодисперсного оксида вольфрама WO_3 использовали химически чистый реактив, который предварительно перетирали в агатовой ступке в этиловом спирте. Средний размер частиц использованного в эксперименте соединения составляет 674 нм.

Соединения **2** и **3** ($\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$) получали методом твердофазного синтеза. В качестве исходных реактивов использовали нитрат рубидия (RbNO_3) (х. ч.), оксиды теллура (TeO_2) и вольфрама (WO_3) с мольным соотношением $\text{Rb} : \text{Te} : \text{W} = 1 : 1.5 : 0.5$. Реактивы перетирали и прокаливали в платиновом тигле 2 ч на воздухе при 400°C для удаления оксидов азота, после чего полученный образец снова диспергировали и выдерживали в течение 10 ч при 700°C. Далее температуру поднимали до 750°C до образования расплава, который выдерживали в течение 1–2 ч. После этого образец резко охлаждали до комнатной температуры. Для получения поликристаллических образцов соединений **2** и **3** ($\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$) с разным размером частиц использовали различные способы измельчения полученного соединения: диспергирование в агатовой ступке в течение 30 мин (**2**) и в планетарной мельнице в течение 18 ч в этиловом спирте (**3**).

Фазовую однородность полученного образца и использованного реактива проверяли методом рентгенофазового анализа. Исследование порошкового образца проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6100 (Shimadzu, Япония) с использованием Ni-фильтра ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) в интервале углов 2θ 10°–60° со скоростью 1°/мин.

Фотографии частиц порошковых образцов были получены методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JSM-IT300LV (JEOL, Япония) с диаметром электронного зонда до 5 нм (рабочее напряжение 20 кВ). Исследование поверхности образцов проводили с

использованием низкоэнергетичных вторичных электронов.

Исследование элементного состава образца проводили с помощью рентгеновского микрозондового анализа с детектором X-Max^N 20 (Oxford Instruments) $K\alpha(\text{O})$ и $L\alpha(\text{Rb, Te, W})$.

Объемное и количественное распределение частиц по размерам в полученном порошковом образце определяли методом лазерной дифракции при помощи анализатора SALD-2300 (SHIMADZU, Япония).

Соединение $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ представляет практический интерес в качестве фотокаталитического материала, способного проявлять эффект при воздействии видимого спектра [18], кроме того, это вещество поглощает свет в более длинноволновой области, чем оксид вольфрама. Поэтому в данной работе проведено сравнительное исследование антибактериальных свойств WO_3 и $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ как в темноте, так и при воздействии света, который поглощается образцом, что инициирует процесс фотоокисления органических соединений.

Соединения **1–3** стерилизовали сухим жаром при температуре 180°C в течение двух часов.

В качестве источника света использовали светодиодные прожекторы JAZZWAY PFL-C3 мощностью 30 и 50 Вт, пылевлагозащищенные.

В качестве тест-культур микроорганизмов использовали штаммы бактерий *E. coli* ATCC 25922 (грамотрицательные) и *S. aureus* ATCC 6538 Р (грамположительные) (Американская коллекция типовых культур, США). Данные штаммы используются для оценки антимикробной активности различных химических соединений.

Для экспериментов использовали суточные культуры бактерий, которые ресуспендировали в стерильной воде. Исходный титр культур составлял 1×10^6 кл/мл. В опытные варианты вносили исследуемые вещества в концентрации 2 мг/мл. Экспозиция (время действия соединений на бактерии) составляла 30 и 120 мин. Часть образцов подвергалась действию источников света (30 и 50 Вт), другие варианты оставались в темноте. И те и другие варианты помещали на шейкеры (150 об./мин). В качестве контроля служили варианты с культурами бактерий при действии на них света и темноты, но без присутствия исследуемых соединений.

После этого определяли изменение титра культур бактерий чашечным методом (принцип Коха) путем посева бактерий на агаризованную среду с последующим учетом количества выросших колоний. Чашки Петри с культурами бактерий помещали в термостат при 37°C на 24 ч.

Антимикробное действие препаратов оценивали по степени выживаемости микроорганиз-

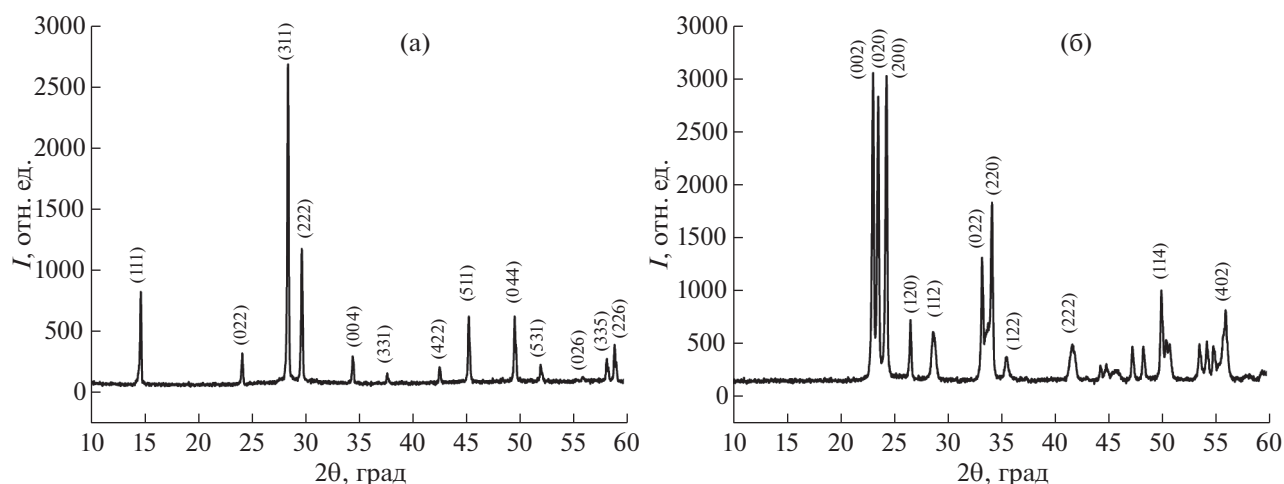


Рис. 1. Рентгенограммы соединений $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ (а) и WO_3 (б).

мов, которую рассчитывали на основе изменения титра культур бактерий.

Все результаты, полученные в трех независимых экспериментах, в трех–пяти повторностях, обрабатывали с помощью программ Statistica 10.0 и Microsoft Excel 365. Оценку достоверности различий средних значений проводили по критерию Стьюдента для уровня вероятности не менее 95%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ было получено и описано в [18–20]. Исследование его кристаллической структуры, термических свойств и электронного строения показало, что оно принадлежит структурному типу β -пирохлора и имеет линии поглощения при ~ 2.51 эВ, что соответствует видимому диапазону света с длиной волны 493 нм. Из полученной зонной диаграммы для $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ следует, что при поглощении фотонов с энергией ~ 2.51 эВ происходит образование электронно-дырочных пар, которые могут участвовать в реакциях окисления органических веществ, что мы подтвердили на примере фоторазложения метиленового синего [18, 20].

На рис. 1а показана рентгенограмма полученного образца $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$, которую можно проиндексировать в кубической сингонии с пр. гр. $Fd\bar{3}m$ [19]. Сравнение полученной рентгенограммы с теоретической, рассчитанной из данных рентгеноструктурного анализа для этого соединения, говорит о монофазной природе порошка. Примесные фазы не были обнаружены в пределах чувствительности метода. Рентгенограмма реактива оксида вольфрама также соответствует теоретической (ромбическая сингония, пр. гр. $Pnmb$) (рис. 1б) [21, 22].

Результаты измерения элементного состава показывают равномерное распределение элементов Rb, Te, W, O по порошку соединения $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и отвечают стехиометрическому соотношению 12.09 ат. % (L_α , Rb), 15.99 ат. % (L_α , Te), 5.64 ат. % (L_α , W) и 66.28 ат. % (K_α , O) в пределах чувствительности метода (~ 0.1 ат. %). Состав реактива WO_3 также соответствует стехиометрическому 25.19 ат. % (L_α , W) и 74.81 ат. % (K_α , O).

Распределение по размерам частиц рассчитывали по теории Фраунгофера (рис. 2д, 2е). Из рисунков видно, что максимум распределения частиц для соединения 2 приходится на 7 мкм, а для соединения 3 – на 400 нм. Однако распределение для обоих образцов не является одномодальным, и для порошка образца $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$, диспергированного в агатовой ступке (2), можно отметить значительный вклад частиц с размерами в диапазоне от десятков нанометров до нескольких микрон, что приводит к определению среднего размера частиц 4658 нм. Для измельченного в планетарной мельнице соединения 3 видно наличие частиц в области до 10 мкм, которые представляют собой неразрушенные устойчивые агломераты, поэтому средний размер частиц оказывается больше, чем максимум распределения – 736 нм (рис. 2д). Исследование морфологии образцов показывает, что более длительное перетирание приводит к уменьшению количества агломератов и общему усреднению частиц по размерам и форме (рис. 2а, 2б).

Из данных РЭМ видно, что WO_3 представляет собой мелкодисперсный порошок (рис. 2в, 2г), средний размер частиц которого по объему немного меньше, чем для соединения 3, и составляет 674 нм. Из распределения частиц по размерам (рис. 2е) видно, что помимо максимума, соответствующего 422 нм, присутствует небольшой мак-

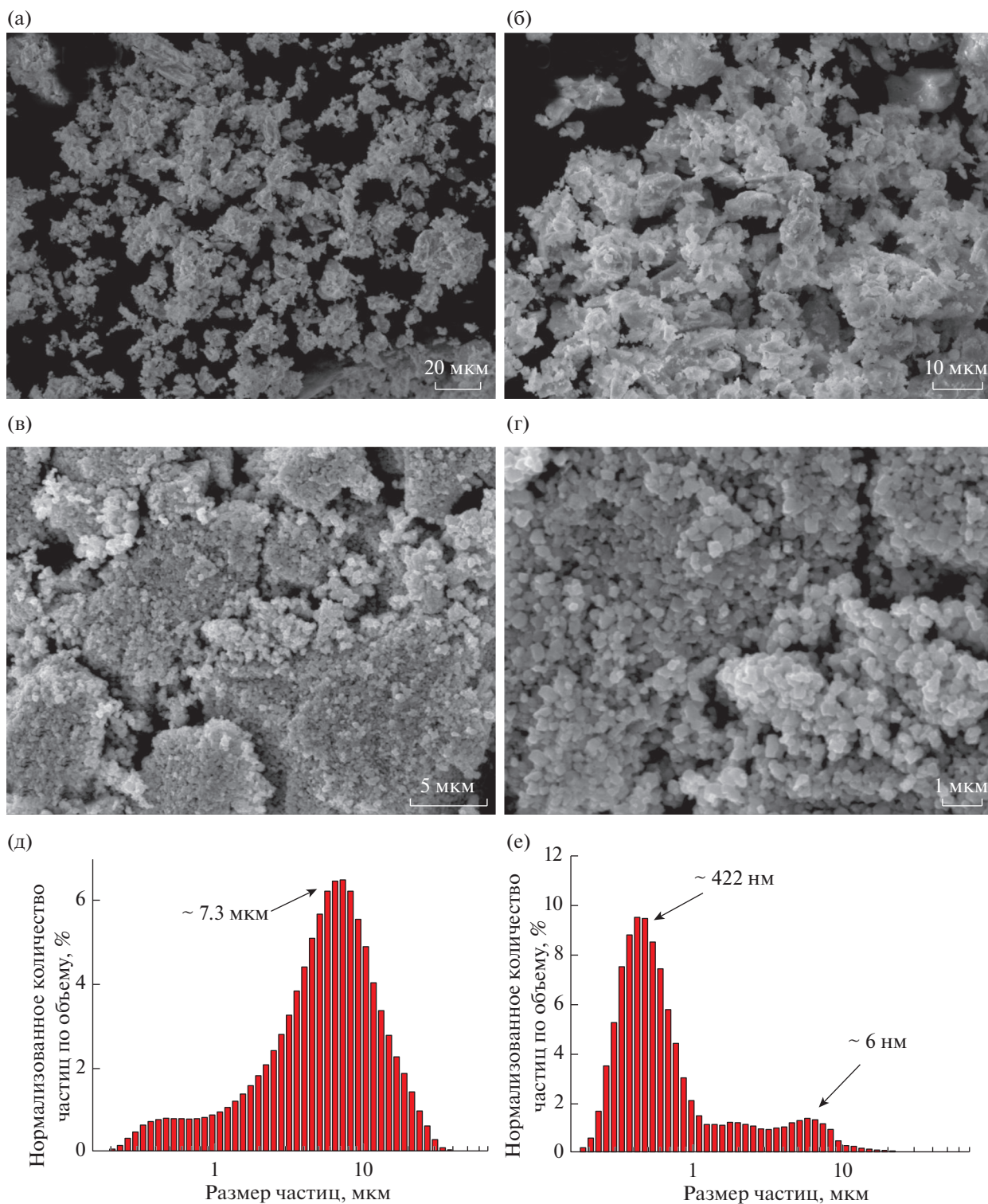


Рис. 2. Микрофотографии и объемное распределение частиц по размерам порошка $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ (а, б, д) и WO_3 (в, г, е).

симум около 6 мкм. Это, вероятно, связано с тем, что микрочастицы образуют достаточно устойчивые агломераты, которые сложно разбить используемым методом.

Источники света – светодиодные прожекторы LED 30W и 50W – характеризуются спектрами, представленными на рис. 3. Они имеют одинаковый волновой спектр и различаются только по

интенсивности. Поверхностная плотность потока излучения светодиодных прожекторов, воздействующая на исследуемые культуры бактерий, составляла 325.5 Вт/м^2 (для источника 30 Вт) и 524 Вт/м^2 (для источника 50 Вт). В спектре обеих ламп представлены энергии, отвечающие межзонным поглощениям соединений, исследуемых в данной работе, поэтому наблюдаемые биоцидные эффекты однозначно связаны с их фотокаталитической активностью.

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 4 и 5 представлены результаты исследований антибактериальной активности мелкодисперсных частиц WO_3 и $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ при использовании источников освещения мощностью 30 и 50 Вт.

В аналогичных микробиологических исследованиях ресуспендировались бактериальные тест-культуры или в дистиллированной воде, или в физиологическом растворе. В [2] указано, что более стабильные результаты получаются при ресуспендировании в воде. Это отмечено и в проведенных исследованиях, представлены экспериментальные данные при ресуспендировании культур *E. coli* и *S. aureus* в воде (рис. 4, 5). Отмечено, что действие света и темноты на бактерии в отсутствие исследуемых соединений как при экспозиции 30 мин, так и 120 мин практически не влияло на выживаемость бактерий. Изменение их выживаемости в этих случаях колебалось в пределах 93–100%. Результаты выживаемости бактериальных культур под действием света и темноты (без исследуемых соединений) представлены только на рис. 4.

Как отмечалось выше, мелкодисперсные частицы оксидов металлов способны подавлять жизнедеятельность микроорганизмов (грибов и бактерий) [2–5]. Однако об антимикробном эффекте оксида вольфрама данные практически отсутствуют. Установлено, что частицы оксида вольфрама в исследуемых концентрациях обладают способностью подавлять жизнедеятельность *E. coli* и *S. aureus*. Причем антимикробный эффект по отношению к *S. aureus* был более ярко выражен, так как он проявлялся уже через 30 мин экспозиции и являлся более значимым, тогда как в случае с *E. coli* снижение выживаемости наблюдалось лишь через 120 мин экспозиции.

Действие света 30 и 50 Вт усиливало активность оксида вольфрама по отношению к обеим культурам бактерий. Для *E. coli* выживаемость снижалась при экспозиции 30 и 120 мин, а для *S. aureus* – 120 мин. Отмечено, что использование источника света мощностью 30 Вт в большей степени снижало выживаемость тест-культур бакте-

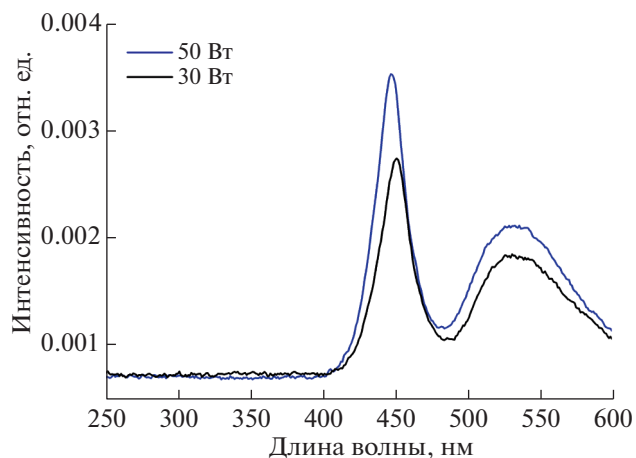


Рис. 3. Спектр лампы PFL-C3 мощностью 30 и 50 Вт.

рий (по сравнению с 50 Вт), что позволяет говорить о большей антимикробной активности в данном варианте эксперимента.

При исследовании соединения 2 обнаружен более сильный антимикробный эффект по отношению к *E. coli* и *S. aureus* по сравнению с WO_3 , который проявлялся во всех вариантах экспозиции (рис. 5). Так же как в соединении 1, более сильное подавление выживаемости культур имеет место для *S. aureus*. Действие света усиливало ингибирующий эффект данного соединения, особенно при экспозиции 120 мин (выживаемость составляла 1–5%), в этом случае можно говорить о наличии бактерицидной активности данного соединения (рис. 5), тогда как в других случаях выживаемость исследуемых культур бактерий в присутствии WO_3 и $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ можно рассматривать как бактериостатическое действие. Так же как в экспериментах с WO_3 , отмечалось более сильное влияние источника света мощностью 30 Вт по сравнению с источником мощностью 50 Вт.

Согласно [2–4] существенное значение для проявления антимикробной активности оксидов металлов (как в темноте, так и при действии света) имеет размер частиц. В связи с этим в следующей серии экспериментов сравнивали антимикробную активность соединений 2 и 3 со средним размером частиц 4658 и 736 нм соответственно. Результаты исследований представлены на рис. 6.

Установлено, что соединение 3 проявляет более сильное антимикробное действие на исследуемые тест-культуры бактерий как в условиях темноты, так и при действии света по сравнению с другими соединениями. Причем действие света существенно усиливало этот эффект для соединения 3 по сравнению с соединением 2. Также наблюдалось, что с увеличением времени экспозиции усиливался антимикробный эффект соединений 2 и 3 в условиях темноты и света.

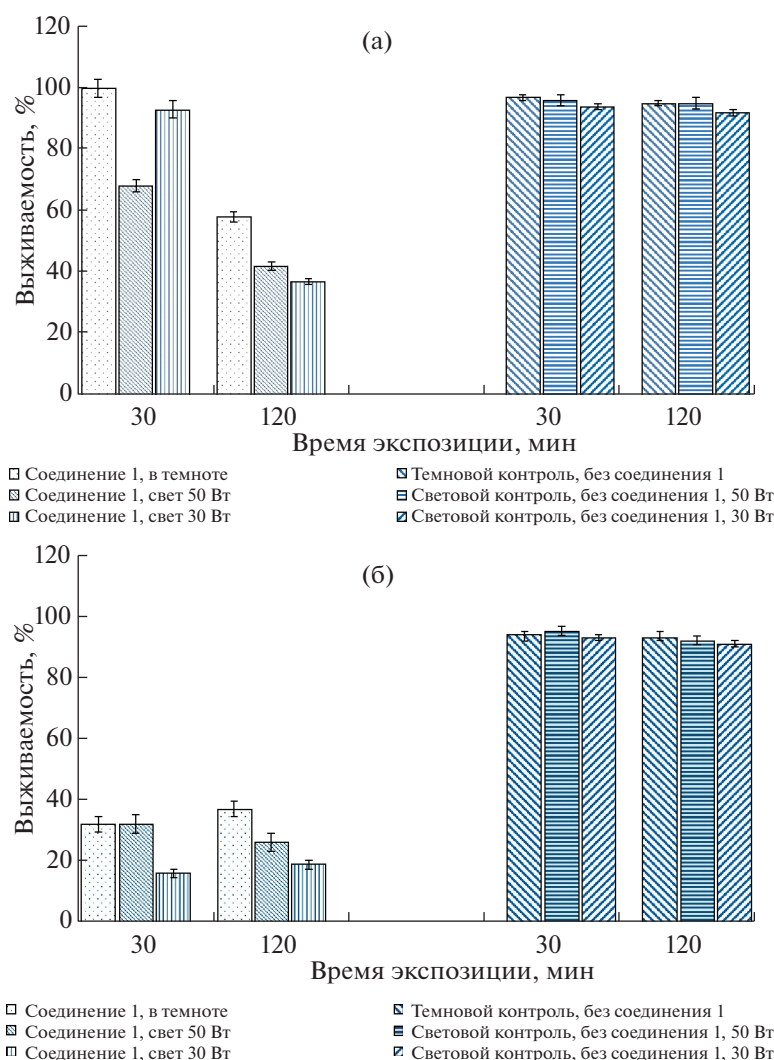


Рис. 4. Антимикробная активность соединения 1 в условиях действия темноты и света (50 и 30 Вт): а – *E. coli*, б – *S. aureus*.

Установлено, что соединение 3 оказывает более сильное снижение выживаемости *E. coli* по сравнению с *S. aureus*. Выживаемость *E. coli* составляла 1.0–2.0% в темноте и 0.1–1.0% на свету. Это говорит о том, что данный оксид металла проявляет бактерицидную активность, усиливающуюся в условиях воздействия света, тогда как бактерицидность соединения 2 с большим размером частиц для *S. aureus* проявляется только при экспозиции 120 мин, а на *E. coli* соединение 2 бактерицидного действия не оказывает. При сравнении действия на выживаемость бактерий источников света различной мощности (30 и 50 Вт) в присутствии соединения 3 имели противоположный эффект по сравнению с действием света на бактерии в присутствии соединения 2 микронного размера. В данном случае соединение 3 с меньшим размером частиц при использовании источника освещенности 30 Вт вызывало более сильное сниже-

ние выживаемости *S. aureus*, тогда как при действии этого же источника (30 Вт) в присутствии соединения 2 имело место большее снижение выживаемости для *E. coli*.

Известно, что биоцидное действие мелкодисперсных оксидов металлов (в основном наночастиц оксидов цинка, титана и др.) связано с тем, что эти вещества разрушают мембраны, легко проникают в микробную клетку и связываются с SH-группами в активных центрах ряда ферментов, вызывая инактивацию последних. В результате чего нарушается проницаемость мембран и процесс дыхания живых организмов [2].

Один из основных механизмов усиления биоцидной активности оксидов металлов под действием света связывают с образованием активных форм кислорода (АФК): пероксида водорода (H_2O_2), гидроксильного радикала ($\cdot OH$) и су-

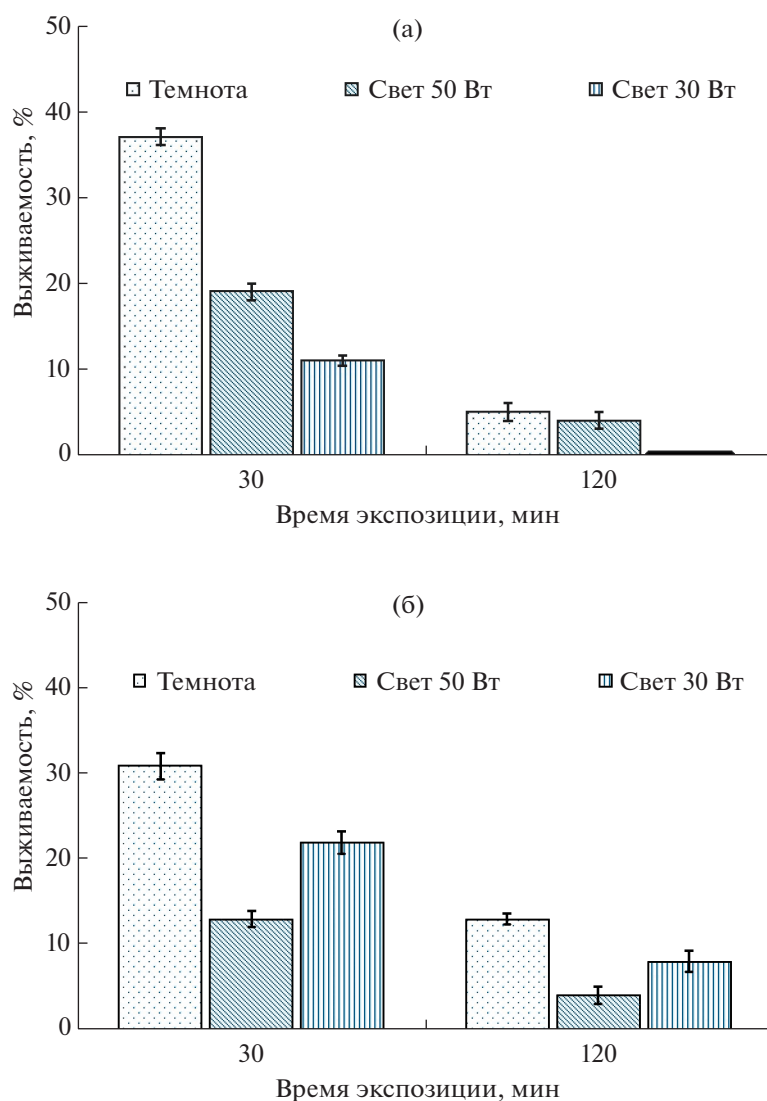


Рис. 5. Антимикробная активность соединения **2** в условиях темноты и света (50 и 30 Вт): а – *E. coli*, б – *S. aureus*.

пероксидного анион-радикала ($\cdot\text{O}_2^-$), оказывающих токсическое действие на жизнедеятельность микроорганизмов (окисление белков, липидов и нуклеиновых кислот) [20, 21].

При облучении соединения длиной волны, соответствующей ширине запрещенной зоны, происходит переход его электронов из валентной зоны в зону проводимости. В результате в зоне проводимости оказываются электроны (e^-), а в валентной зоне – дырки (h^+), которые могут вступать в реакции окисления органических соединений напрямую или приводить к образованию активных радикалов [22].

Как отмечалось ранее, в исследованиях по фотокаталитической активности оксидов металлов большое внимание уделяется выбору источника

освещения не только по характеристикам волнового спектра, но и по его мощности [2].

Неоднозначность действия источников света разной мощности на выживаемость микроорганизмов может быть связана с их физиолого-биохимическими особенностями, а именно, с активностью функционирования у них механизмов устойчивости к действию АФК. При действии света на различные оксиды металлов последние в неодинаковой степени как в количественном, так и в качественном плане могут образовывать различные формы АФК. В ряде случаев источник света мощностью 30 Вт может приводить к образованию АФК, достаточных для подавления жизнедеятельности организмов в результате недостаточного функционирования у них адаптивных механизмов к действию этих факторов. Другие организмы, обладающие высокими адаптацион-

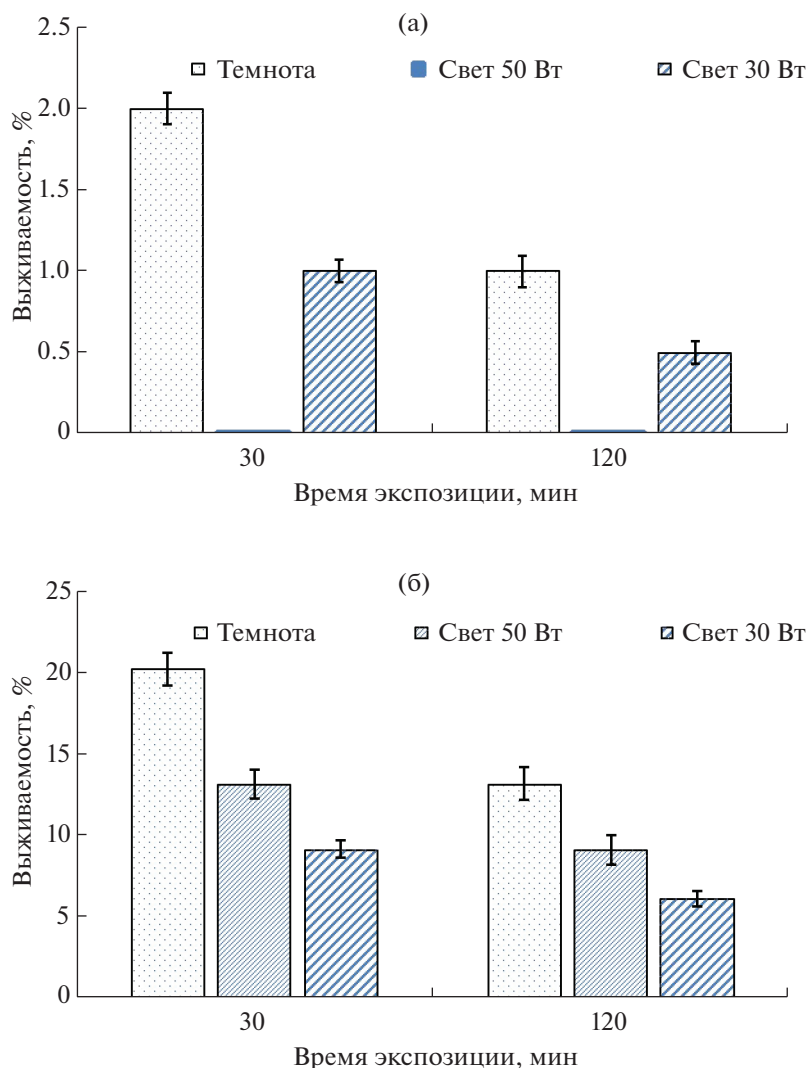


Рис. 6. Антимикробная активность соединения **3** в условиях темноты и света (50 и 30 Вт): а – *E. coli*, б – *S. aureus*.

ными возможностями, способны противостоять более сильному воздействию на них АФК в условиях использования мощных источников света, в частности 50 Вт [23]. Возможно, данное явление могло иметь место и в проведенных экспериментах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Соединения **1**, **2** и **3** способны проявлять антимикробную активность по отношению к бактериям *E. coli* и *S. aureus*, что выражается в снижении выживаемости данных тест-культур как в условиях темноты, так и при воздействии света.

Отмечено, что максимальное снижение выживаемости бактерий происходит при действии соединения **3**, т.е. $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ со средним размером частиц 736 нм. В этом случае имеет место проявление бактерицидного эффекта (снижение выживаемости $\geq 95\%$). С увеличением времени

экспозиции происходит усиление антимикробной активности во всех вариантах экспериментов. Действие света приводит к усилению антимикробной активности всех исследуемых соединений. Это может быть связано с тем, что данные вещества обладают фотокаталитической активностью, в результате чего образуются АФК, имеющие токсическое действие на живые организмы, что и усиливает антимикробный эффект исследуемых соединений [20, 21].

Отмечено неоднозначное действие разных источников света (30 и 50 Вт) на антимикробную активность исследуемых соединений. В одном случае большее снижение выживаемости тест-культур наблюдалось при использовании источника света мощностью 30 Вт, в другом – мощностью 50 Вт.

Сравнение антимикробной активности $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ (**2**, **3**) выявило, что размер частиц оказывает существенное влияние на выживаемость

мость тест-культур бактерий как в условиях темноты, так и в условиях действия света. Отмечено, что бактерицидное влияние на микроорганизмы становится более заметным для соединения **3** с размером частиц 736 нм по сравнению с соединением **2** со средним размером частиц 4658 нм.

Проведенные исследования вносят существенный вклад в изучение биологической активности мелкодисперсных частиц оксидов металлов с учетом использования их фотокаталитической активности. Полученные результаты определяют проведение новых исследований, связанных с изучением образования АФК в зависимости от размера наночастиц соединений, мощности источников освещения и характеристик их волнового спектра. Весьма перспективным будет проведение указанных выше исследований на других группах живых организмов.

Полученные результаты имеют и практическое значение, так как данные соединения могут быть использованы в качестве биоцидов в медицине, ветеринарии, сельском хозяйстве, а также для защиты промышленных материалов от биоповреждений. Наличие фотокаталитической активности усилит антимикробный эффект исследуемых соединений в условиях действия света, что позволит существенно пролонгировать их биозащитную активность. Возможность использования фотокатализаторов на основе оксидов металлов для получения водорода поможет решить и такую задачу, как обеззараживание технологических сред и оборудования этого процесса от негативного воздействия микроорганизмов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (базовая часть Госзадания, проект 0729-2020-0053) с использованием оборудования ЦКП “Новые материалы и ресурсосберегающие технологии” (ННГУ им. Н.И. Лобачевского).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильичев В.Д., Бочаров Б.В., Горленко М.В. Экологические основы защиты от биоповреждений. М.: Наука, 1985. 261 с.
2. Захарова О.В., Гусева А.А. // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 9–10. С. 3. <https://doi.org/10.21517/1992-7223-2019-9-10-3-17>
3. Zakharova O., Kolesnikov E., Vishnyakova E. et al. // IOP. Ser.: Earth Environ. Sci. 2019. V. 226. P. 012062. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/226/1/012062>
4. Yamamoto O. // Int. J. Inorg. Mater. 2001. V. 3. P. 643. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(01\)00197-0](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00197-0)
5. Adams L.K., Lyon D.Y., Alvarez P.J. // Water Res. 2006. V. 40. № 19. P. 27. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.08.004>
6. Galdámez-Martínez A., Yang Bai, Santana G. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 56. P. 31942. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene>
7. Zhang B., Li Q., Wang D. et al. // Nanomaterials. 2020. V. 10. № 11. P. 2096. <https://doi.org/10.3390/nano10112096>
8. Chiarello G.L., Dozzi M.V., Selli E. // J. Energy Chem. 2017. V. 26. № 2. P. 250. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.02.005>
9. Kudo A., Miseki Y. // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. P. 253. <https://doi.org/10.1039/B800489G>
10. Liu J., Wang Y., Ma J. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 783. P. 898. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.330>
11. Pan H., Xie H., Chen G. et al. // Int. J. Biol. Macromol. 2020. V. 148. P. 608.
12. Prakash J., Sun Sh., Swart H. et al. // Appl. Mater. Today. 2018. V. 11. P. 82. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2018.02.002>
13. Zhao M., Fu C., Wang K. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 852. P. 156698. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156698>
14. Kang X., Liu S., Dai Z. et al. // Catalysts. 2019. V. 9. P. 191. <https://doi.org/10.3390/catal9020191>
15. Ohno T., Sarukawa K., Tokieda K., Matsumura M. // J. Catalysis. V. 203. № 1. 2001. P. 82. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3316>
16. Marzouqi F., Al-Balushia N., Kuvarega A. et al. // Mater. Sci. Eng. B. 2020. V. 264. P. 114991. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114991>
17. Greiner M.T., Helander M.G., Tang W.M. et al. // Nature Mater. 2012. V. 11. P. 76. <https://doi.org/10.1038/nmat3159>
18. Fukina D.G., Koryagin A.V., Koroleva A.V. et al. // J. Solid State Chem. 2021. V. 300. P. 122235. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122235>
19. Fukina D.G., Suleimanov E.V., Fukin G.K. et al. // J. Solid State Chem. 2020. V. 286. P. 121276. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121276>
20. Fukina D.G., Suleimanov E.V., Boryakov A.V. et al. // J. Solid State Chem. 2020. V. 293. P. 121787. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121787>
21. Salje E. // Acta Cryst. B. 1977. V. 33. P. 574. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121787Get20>
22. Kudo A., Miseki Y. // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. P. 253. <https://doi.org/10.1039/b800489g>
23. Дубинина Е.Е. Продукты метаболизма кислорода в функциональной активности клеток: (жизнь и смерть, созидание и разрушение): физиологические и клинико-биохимические аспекты. С.-Пб.: Медпресса, 2006. 397 с.