Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. Вып. 7 УДК 541.128+541.14+546.261:620.193

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГЕНЕРИРОВАНИЕ ВОДОРОДА ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ В УСЛОВИЯХ УФ- И ВИДИМОГО ОБЛУЧЕНИЯ

© Л. Н. Скворцова[1], И. А. Артюх[1], К. А. Болгару[2], И. А. Пичиков[1]

[1] Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36
[2] Томский научный центр СО РАН,
634021, г. Томск, Академический пр., д. 10/3
E-mail: lnskvorcova@inbox.ru

Поступила в Редакцию 8 ноября 2019 г.
После доработки 22 января 2020 г.
Принята к публикации 20 февраля 2020 г.

Изучены морфологические особенности железосодержащих композитов на основе нитридов кремния, титана, ванадия и бора, полученных методом самораспространяющегося синтеза, и проведена количественная оценка элементов на их поверхности (B, Si, N, Ti, V, O, Fe, C, Al, Mg, Ca) методом растровой электронной микроскопии с применением приставки для микрорентгеноспектрального анализа. Исследованы оптические свойства композитов, определены значения ширины запрещенной зоны полупроводников, входящих в состав керамической матрицы. Проведена сравнительная оценка производительности генерирования водорода из растворов органических веществ (HCOOH, $H_2C_2O_4$, яблочная кислота, сахароза) в присутствии композитов в условиях УФ- и видимого облучения. Показано, что высокая эффективность фотокаталитического получения водорода при действии видимого света связана как с составом керамической матрицы, включающей полупроводниковые соединения, так и с протеканием в растворе в присутствии пероксида водорода фото-Фентон процесса.

Ключевые слова: *железосодержащие металлокерамические композиты; полупроводники; гетерогенный фотокатализ; гомогенный фотокатализ; водородная энергетика*
DOI: 10.31857/S0044461820070038

При применении полупроводниковых катализаторов в процессах генерирования водорода пока недостаточно эффективно используется солнечная энергия. Исследуются системы, активные при облучении в области видимого света. Так, например, ведутся работы по созданию систем с диоксидом титана [1], поглощающих свет в видимой области. Используя металлы (Cu, Au, Pt) в качестве сокатализаторов TiO_2, удалось существенно повысить эффективность получения H_2 из воды при действии УФ/видимого облучения [2]. Хорошими материалами для фотокаталитического генерирования водорода являются халькогениды металлов, поскольку проявляют активность в области дальнего УФ- и видимого света. Предложены эффективные композиции Bi_2S_3/SnS [3], In/SnS [4] для генерирования водорода из воды. Российскими учеными созданы полупроводниковые фотокатализаторы на основе наноструктурированных твердых растворов ZnS–CdS, нанесенных на пористую подложку (силикагели, нанотрубки галлуазита), для процессов генерирования H_2 из водных растворов неорганических электронодоноров (Na_2S/Na_2SO_3) при облучении видимым светом (λ = 450 нм) [5]. Для расширения диапазона действующего света в видимую область перспективны фотокатализаторы, представляющие собой композиции нескольких полупроводников, в частности CdS–TiO_2, SnO_2–TiO_2 [6].

Особый интерес представляют Fe-содержащие катализаторы процесса фото-Фентона как экономически и экологически привлекательные материалы. Методом самораспространяющегося высокотемпера-

турного синтеза в режиме автоволнового азотирования ферросплавов нами получены стабильные железосодержащие каталитические композиты. Согласно результатам исследований [7], железокерамические материалы проявляют высокую эффективность в процессах окислительной деструкции органических загрязнителей с одновременным выделением водорода при действии УФ-облучения.

Ранее была показана возможность модифицирования керамической матрицы композитов на основе нитрида кремния и сиалона путем введения в ее состав на стадии синтеза полупроводниковых соединений (SiC, TiN) с целью повышения активности фотокатализатора и смещения ее в область видимого света [8]. Установлена высокая производительность композитов в процессе генерирования H_2 при разложении «жертвенных» реагентов ($H_2C_2O_4$, HCOOH, яблочная кислота) в условиях УФ-облучения.

Целью настоящей работы являлась сравнительная оценка фотокаталитической активности модифицированных композитов в процессе генерирования H_2 из «жертвенных реагентов» в условиях УФ- и видимого облучения, а также исследование фотокаталитической активности железокерамического образца на основе широкозонного полупроводника нитрида ванадия.

Экспериментальная часть

Синтез модифицированных композитов и установление их фазового состава осуществляли в отделе структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН. Композиты получали в режиме автоволнового горения, в качестве прекурсоров использовали ферросплавы (ферросиликоалюминий, феррованадий, ферробор). Для повышения фотокаталитической активности материалов керамическую матрицу модифицировали путем введения в ее состав полупроводниковых соединений (SiC, TiN). Методики синтеза композитов на основе нитридов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза представлены в работе [9].

Рентгенофазовый анализ материалов осуществляли на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD6000 (Япония, Shimadzu) (табл. 1). Образец SiN, полученный азотированием ферросиликоалюминия с добавкой шунгита в качестве модификатора, представлен основными фазами — β-Si_3N_4 и β-$Si_3Al_3O_3N_5$ с преобладанием фазы нитрида кремния, фазами SiC, металлического α-Fe и промежуточных продуктов азотирования — силицидов железа Fe_xSi_y. Композит TiN получен азотированием ферросиликоалюминия с добавкой металлического титана. Отсутствие сиалоновой фазы связано с ее растворением в кристаллической решетке нитрида кремния. При разбавлении ферросиликоалюминия титаном на 20 мас% доминирует фаза TiN, также присутствуют фазы α-Fe и силицидов железа Fe_xSi_y. Образец VN является продуктом азотирования феррованадия, поэтому фазовый состав состоит только из продуктов синтеза. Фазовый состав композита на основе BN, полученного горением ферробора в азоте, включает α-BN с гексагональной решеткой, α-Fe, а также не вступившие в реакцию азотирования фазы ферробора (FeB, Fe_2B). Таким образом, в состав керамических матриц исследуемых композитов входят широкозонные полупроводники (Si_3N_4, SiC, TiN, VN, BN).

Морфологию поверхности исследовали на растровом электронном микроскопе Hitachi TM3000 при ускоряющем напряжении 15 кВ в условиях низкого вакуума (электронная пушка: 5 × 10 — 2 Па; камера для образца: 30–50 Па). Элементный анализ исследуемых материалов проводили с применением приставки Quantax 70 для микрорентгеноспектрального анализа.

Оптические свойства образцов VN и BN исследовали на приборе UV-Visible Spectrophotometr Evolution 600 (Thermo Scientific, USA), в качестве базового эталона использовали MgO. Для этого регистрировали спектры диффузного отражения, которые преобразовывали в электронные спектры поглощения, используя функцию Кубелка–Мунка [$F = (1 - R)^2/2R$, где R — коэффициент диффузного отражения]. Ширину запрещенной зоны определяли по краю основной полосы оптического поглощения. Далее электронные спектры поглощения преобразовывали в координатах коэффициент поглощения [$F(R)\cdot E$]–энергия фотона ($h\nu$). Экстраполируя линейный участок зависимости $[F(R)\cdot E]^2/[F(R)\cdot E]^{0.5} = f(h\nu)$ до пересечения с осью $h\nu$, определяли E_g.

Источник УФ-излучения — ртутная лампа высокого давления ДРЛ-250 с диапазоном 240–1100 нм и наиболее интенсивной линией при 254 нм. Для видимого облучения использовали светодиодную лампу DIORA 30 производства ЗАО «Физтех-Энерго» (Томск) с диапазоном 410–750 нм и наиболее интенсивными линиями при 450 и 600 нм. Сбор генерированного водорода в газовой смеси реакционных систем осуществляли с помощью установки, описанной в работе [10].

Фотокаталитическое генерирование водорода. Навеску композита массой 200 мг помещали в кварцевый реактор емкостью 100 мл и заливали 20 мл модельного раствора «жертвенного» реагента, затем при необходимости добавляли 0.2 мл 0.1 М H_2O_2. Реактор

герметично закрывали и ставили на магнитную мешалку, расположенную перед источником излучения. Перемешиваемую суспензию композит/раствор до начала облучения барботировали из баллона азотом для удаления адсорбированных катализатором газов. В процессе облучения в реактор подавали азот с постоянной скоростью (10 мл·мин$^{-1}$), а выходящую газовую смесь направляли в расходомер с мыльным раствором для контроля скорости газового потока. Отбор проб на анализ производили в закрывающуюся газовую пипетку объемом 100 мл после ее 20-минутной промывки азотно-газовой смесью. Сбор газовой смеси осуществляли в течение 10 мин, затем проводили ее анализ методом газовой хроматографии на приборе «Кристалл 5000-1» (ЗАО СКБ «Хроматэк», 2007) и оценивали производительность катализаторов по генерированию молекулярного водорода. Статистическая погрешность не превышает 10%.

В качестве «жертвенных» реагентов использовали водные растворы карбоновых кислот (HCOOH, $H_2C_2O_4$, яблочная) и сахарозы, применение которых оказалось эффективным для генерирования водорода в присутствии Fe-содержащих композитов в условиях УФ-облучения [8].

Обсуждение результатов

В образце BN светлые частицы металлической фазы размером 0.45–2.1 мкм сконцентрированы в центре, а темные частицы нитрида бора размером 2–7 мкм равномерно распределены по поверхности (рис. 1, *а*).

Гранулы композитов SiN и VN имеют округлую форму и представляют собой агломераты частиц с большим разбросом по размерам зерна: 1–5 мкм для SiN и 1–35 мкм для VN (рис. 1, *б*, *в*). Композит TiN преимущественно состоит из частиц в форме пластин, крупных и мелких граненых трубочек размером 2–11 мкм (рис. 1, *г*). По данным элементного микроанализа установлено, что форму граненых трубочек имеет фаза TiN. Металлическая фаза железа более равномерно распределена по поверхности композитов SiN и VN. Кроме основных фазообразующих элементов в композитах присутствуют примесные элементы, в частности Al, C, Mg, Ca (рис. 1).

Оптические свойства композитов SiN и TiN изучены и описаны ранее в статье [8]. В настоящей работе получены спектры диффузного отражения образцов на основе нитридов бора и ванадия, которые были

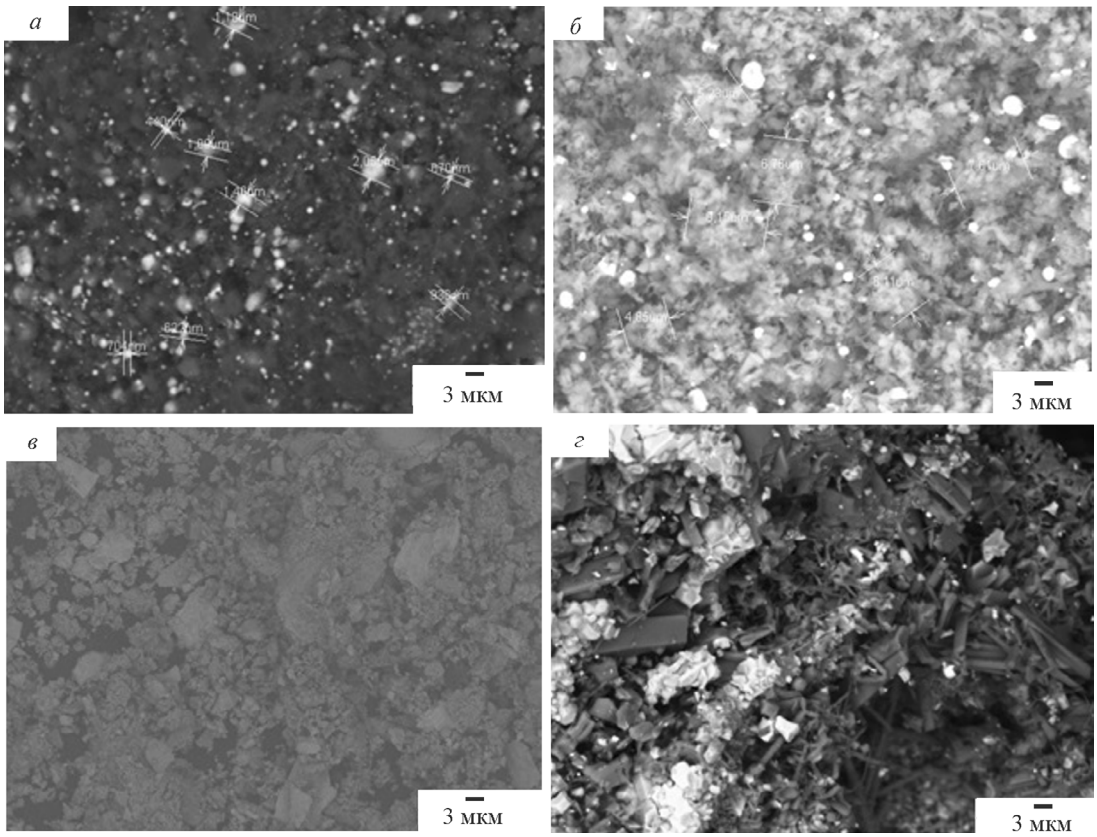

Рис. 1. Микрофотографии и энергограммы распределения элементов по поверхности композитов BN (*а*), SiN (*б*), VN (*в*), TiN (*г*).

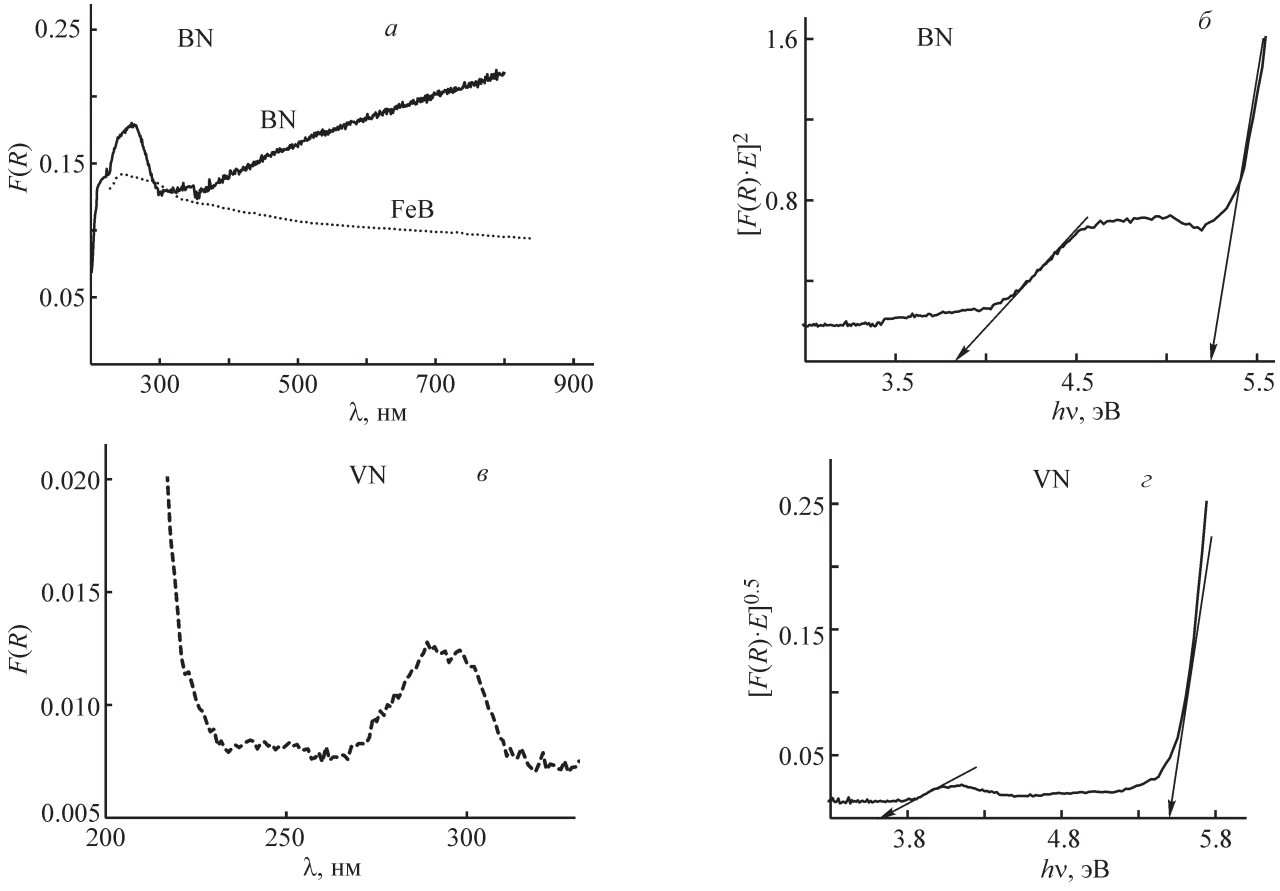

Рис. 2. Электронные спектры поглощения композитов и зависимости коэффициентов поглощения от энергии фотона.

преобразованы с помощью математической функции Кубелка–Мунка (рис. 2).

Композиты характеризуются невысокой светопоглощающей способностью в средней и длинноволновой области (280–400 нм) УФ-излучения по сравнению с образцами SiN и TiN, для которых в данной области спектра значения $F(R)$ составляют 1–1.5 [8]. Полоса поглощения композита BN в области 250 нм (рис. 2, *а*) связана с поглощением ферробора, не вступившего в реакцию азотирования. Композит VN поглощает в области ближнего УФ и в области 280–300 нм, что связано с наличием фаз VN и V_2N. Электронные спектры поглощения преобразовывали в координатах коэффициент поглощения–энергия фотона ($h\nu$). Для полупроводниковых соединений, содержащихся в композите BN, характерны прямые переходы электрона из валентной зоны (VB) в зону проводимости (CB), поэтому для определения ширины запрещенной зоны (E_g) строили зависимость $[F(R)\cdot E]^2 = f(h\nu)$. Нитрид ванадия является непрямозонным полупроводником, для него использовали зависимость $[F(R)\cdot E]^{0.5} = f(h\nu)$. Ширину запрещенной зоны полупроводниковых фаз определяли по краю основной полосы оптического поглощения (рис. 2, *б*, *г*).

Ширина запрещенной зоны полупроводников (табл. 1), входящих в состав керамической матрицы композитов, ниже энергии фотонов излучаемого УФ-источника (4.5 эВ). Электронные спектры поглощения и параметры ширины запрещенной зоны полупроводниковых фаз исследуемых композитов позволяют предполагать также проявление их активности в области дальнего УФ- и видимого света.

При частичном растворении металлического железа с поверхности образцов в растворе в присутствии H_2O_2 создаются условия для протекания фото-Фентон процесса, генерирующего гидроксил-радикалы [11, 12]. Классический процесс Фентона основан на реакции пероксида водорода в кислой среде с ионами двухвалентного железа, где H_2O_2 является окислителем, а Fe^{2+} выступает в качестве катализатора. Механизм процесса Фентона с образованием гидроксил-радикалов обычно представляют следующим образом:

$$Fe_{aq}^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe_{aq}^{3+} + HO^{\bullet} + OH^{-}. \qquad (1)$$

Таблица 1

Характеристика исследуемых композитов и отдельных полупроводников

Композит	Фазовый состав*	E_g, эВ	Содержание железа, мас%
SiN	**β-Si_3N_4**, α-Fe, β-$Si_3Al_3O_3N_5$, **SiC**, Fe_xSi_y	3.1 [11] 2.4 [11]	1.8–2.6
TiN	**TiN**, β-Si_3N_4, α-Si_3N_4, α-Fe, Fe_xSi_y	3.3 [11]	2.0–4.7
VN	**VN**, α-Fe, **V_2N**	5.4 3.6	15–19
BN	**α-BN**, α-Fe, **FeB**, Fe_2B	5.3 3.8	5–35

* Жирным шрифтом выделены полупроводниковые фазы.

Реакция ускоряется при облучении ультрафиолетовым светом, в результате которого ионы Fe^{3+} конвертируются в ионы Fe^{2+} с образованием дополнительного количества гидроксил-радикалов:

$$Fe_{aq}^{3+} + H_2O + h\nu \rightarrow Fe_{aq}^{2+} + HO^{\bullet} + H^{+}. \qquad (2)$$

Таким образом, получение водорода из органических веществ может осуществляться в условиях совмещения гетерогенного и гомогенного фотокатализа.

Наибольшая производительность катализаторов наблюдается при генерировании H_2 из растворов щавелевой кислоты с добавкой H_2O_2 (табл. 2). При этом в присутствии образца VN эффективность выделения H_2 в условиях видимого света значительно выше, чем при УФ-облучении. Композит на основе нитрида ванадия содержит наибольшее количество железа (табл. 1), при растворении которого образуется фотоактивный ферриоксалатный комплекс $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$, который подвергается фотолизу в области 400–500 нм и с высоким квантовым выходом (1.24) генерирует Fe^{2+} и гидроксил-радикалы [13]:

$$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + 2C_2O_4^{2-} + C_2O_4^{\bullet -}, \qquad (3)$$

$$C_2O_4^{\bullet -} \rightarrow CO_2^{\bullet -} + CO_2, \qquad (4)$$

$$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + CO_2^{\bullet -} \rightarrow Fe^{2+} + CO_2 + 3C_2O_4^{2-} \qquad (5)$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 + 3C_2O_4^{2-} \rightarrow [Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + HO^{-} + HO^{\bullet}. \qquad (6)$$

Согласно [14], карбоновые кислоты окисляются гидроксил-радикалами с выделением водорода. Установлено [15], что фотохимическое разложение муравьиной кислоты может проходить с выделением CO_2 и H_2. В настоящее время муравьиная кислота остается одним из перспективных «жертвенных» реагентов.

Композиты SiN и TiN характеризуются небольшим и практически одинаковым содержанием поверхностного железа (табл. 1). Вместе с тем образец на основе нитрида кремния проявляет значительно большую производительность генерирования H_2 во всех системах при видимом облучении. Это свидетельствует об участии в фотокаталитическом процессе полупро-

Таблица 2

Сравнение производительности композитов по генерированию H_2 из растворов «жертвенных» реагентов при УФ- и видимом облучении

Система, моль·л$^{-1}$	Производительность, мкмоль·г$^{-1}$·ч$^{-1}$					
	УФ-облучение			видимое облучение		
	SiN	TiN	VN	SiN	TiN	VN
0.5 $H_2C_2O_4$/0.001 H_2O_2	755	644	756	660	190	1070
0.5 HCOOH/0.001 H_2O_2	Не исследовали	541	561	201	145	759
1% $C_{12}H_{22}O_{11}$ (сахароза), pH 2	276	342	259	157.	62	225
0.5 HCOOH/0.001 H_2O_2 (без композита)	13			11		

Таблица 3

Результаты фотокаталитического генерирования H_2 из растворов карбоновых кислот в отсутствие и с добавкой H_2O_2 при облучении видимым светом

Композит	Система, моль·л$^{-1}$	Производительность, мкмоль·г$^{-1}$·ч$^{-1}$	
		H_2O_2	без H_2O_2
VN	0.5 HCOOH	759	623
VN	0.5 HOOC–CH_2-CH(OH)-COOH (яблочная кислота)	75	60
BN	0.05 $H_2C_2O_4$	489	315
SiN	0.5 HCOOH	201	386
TiN	0.5 HCOOH	145	228

водниковой фазы SiC (E_g = 2.4 эВ), поглощающей в области наиболее интенсивного излучения лампы видимого света при 450 нм, и роли гетерогенного фотокатализа. В пользу гетерогенного фотокатализа свидетельствует и тот факт, что эффективность получения H_2 из растворов «жертвенных» реагентов с добавкой H_2O_2 при УФ-облучении для всех композитов различается незначительно. Это может быть связано с присутствием в керамической матрице полупроводниковых фаз с близкими значениями E_g (3.1–3.4 эВ).

Представляло интерес оценить влияние процесса фото-Фентона на скорость выделения молекулярного H_2 из органических веществ в условиях видимого света при использовании железокерамических композитов. Для этого проводили фотокаталитический эксперимент получения H_2 из карбоновых кислот в присутствии композитов в отсутствие и с добавкой H_2O_2 (табл. 3). Присутствие H_2O_2 неоднозначно влияет на производительность фотокаталитического генерирования H_2 из карбоновых кислот. Для композитов с большим содержанием железа (VN, BN) добавка в раствор H_2O_2 заметно повышает скорость выделения H_2, что говорит о роли гомогенного катализа с участием фото-Фентон реакции. Напротив, при применении композитов с небольшим содержанием железа (SiN, TiN) присутствие H_2O_2 снижает производство молекулярного водорода. Вероятно, являясь акцептором электронов, H_2O_2 конкурирует за электроны зоны проводимости катализатора и снижает эффективность генерации H_2. Эти закономерности подтверждают участие композитов в процессе генерирования H_2 по принципу гетерогенного фотокатализа.

Выводы

Железосодержащие металлокерамические композиты на основе нитридов, полученные в режиме автоволнового горения, являются перспективными фотокатализаторами для генерирования молекулярного водорода из органических веществ в условиях видимого облучения. Эффективность катализаторов обусловлена наличием в керамической матрице полупроводниковых соединений и фазы металлического железа, что в присутствии H_2O_2 дает возможность для совмещения гетерогенного и гомогенного фотокатализа. Наибольшая производительность катализаторов (700–1000 мкмоль·г$^{-1}$·ч$^{-1}$) наблюдается при получении H_2 из растворов щавелевой кислоты с добавкой H_2O_2. При этом в присутствии композита на основе нитрида ванадия, содержащего большое количество железа, эффективность выделения H_2 из $H_2C_2O_4$ при облучении видимым светом значительно выше, чем при УФ-облучении, что обусловлено высокой фотоактивностью образующегося ферриоксалатного комплекса $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ в области 400–500 нм. Высокая эффективность фотокаталитического генерирования H_2 в присутствии композита SiN при облучении видимым светом в диапазоне 450–600 нм связана с наличием в керамической матрице полупроводниковой фазы SiC, имеющей ширину запрещенной зоны 2.4 эВ.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания для Томского научного центра СО РАН (№ 0365-2019-0005) и научного проекта, выполненного при поддержке Программы повышения конкурентоспособности Томского государственного университета.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Скворцова Лидия Николаевна, к.х.н., доцент,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1496-2214
Артюх Иван Андреевич,
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9427-1132
Болгару Константин Александрович, к.т.н., с.н.с.,
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6772-8192
Пичиков Иван Алексеевич,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7800-7849

Список литературы

[1] *Мансуров Р. Р., Сафронов А. П., Саматов О. М., Бекетов И. В., Медведев А. И., Лакиза Н. В.* Фотокаталитическая активность наночастиц диоксида титана, полученных методами физического диспергирования // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 2. С. 22–29 [*Mansurov R. R., Safronov A. P.*, *Samatov O. V., Beketov I. V., Medvedev A. I., Lakiza N. V.* Photocatalytic activity of titanium dioxide nanoparticles immobilized in the polymer network of polyacrylamide hydrogel // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 10. P. 1712–1721. https://doi.org/10.1134/S1070427217100238].

[2] *Kumaravel V., Mathew S., Bartlett J., Pillai S. C.* Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO_2: A review of recent advances // Appl. Catal. B: Environmental. 2019. V. 244. P. 1021–1064. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.080

[3] *Jamali-Sheini F., Cheraghizade M., Heshmatynezhad L.* An efficient wide range photodetector fabricated using a bilayer Bi_2S_3/SnS heterojunction thin film // Semicond. Sci.Technol. 2019. V. 34. 045008. https://doi.org/10.1088/1361-6641/ab0723

[4] *Jamali-Sheini F., Cheraghizade M., Yousefi R.* Ultrasonic synthesis of In-doped SnS nanoparticles and their physical properties // Solid State Sci. 2018. V. 79. P. 30–37. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.03.005

[5] *Markovskaya D. V., Kozlova E. A., Stonkus O. A., Saraev A. A., Cherepanova S. V., Parmon V. N.* Evolution of the state of copper-based Co-catalysts of the $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ photocatalyst at the photoproduction of hydrogen under action of visible light // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. N 51. P. 30067–30075. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.104.

[6] *Acar C., Dincer I., Naterer G. F.* Review of photocatalytic water-splitting methods for sustainable hydrogen production // Int. J. Energy Res. 2016. V. 40. N 11. P. 1449–1473. https://doi.org/10.1002/er.3549

[7] *Скворцова Л. Н., Баталова В. Н., Чухломина Л. Н., Мокроусов Г. М.* Применение композитов на основе нитрида бора в совмещенном фотокаталитическом процессе получения водорода и деградации растворимых органических веществ // ЖПХ. 2014. Т. 87. № 5. С. 569–575 [*Skvortsova L. N., Batalova V. N., Chuklomina L. N., Mokrousov G. M.* Catalytic use of composites based on boron nitride in combined photocatalytic process for generation of hydrogen and degradation of soluble organic substances // Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. N 5. P. 561–566.

[8] *Скворцова Л. Н., Баталова В. Н., Болгару К. А., Артюх И. А., Регер А. А.* Фотокаталитическое генерирование водорода при деградации растворимых органических поллютантов с применением металлокерамических композитов // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 1. С. 126–132 [*Skvortsova L. N., Batalova V. N., Bolgaru K. A., Artyukh I. A., Reger A. A.* Photocatalytic generation of hydrogen in degrading soluble organic pollutants with metal-ceramic composites // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 1. P. 159−165. https://doi.org/10.1134/S10704272190100221].

[9] Nitride ceramics. Combustion synthesis, properties and applications / Eds A. A. Gromov, L. N. Chukhlomina. Verlag GmbH & CoGaA: Wiley VCH, 2014. P. 185–227.

[10] *Баталова В.Н., Скворцова Л.Н., Наумова Л.Б., Матейко И.О.* Исследование возможности получения водорода в процессах фотокаталитической деградации органических загрязнителей воды с использованием Fe-содержащих композитов // Вестн. ТГУ. 2013. № 366. С. 197–200.

[11] *Bacardit J., Stotzner J., Chamarro E.* Effect of salinity on the photoFenton process // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. N 23. P. 7615–7619.

[12] *Wadley S., Waite T. D.* Fenton processes-advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. IWA Publishing, London, 2004. P. 111–135.

[13] *Hislop K. A., Bolton J. R.* The photochemical generation of hydroxyl radicals in the UV-vis/ferrioxalate/H_2O_2 system // Environ. Sci. Technol. 1999. V. 33. N 18. P. 3119–3126.

[14] *Махоткина О. А., Кузнецова Е. В., Матвиенко Л. Г., Пармон В. Н.* Гетерогенная система Фентона для глубокого окисления токсичных органических веществ в водных растворах // Катализ в пром-сти. 2006. № 4. С. 30–37.

[15] *Allmand A. J., Reeve L. J.* The photochemical decomposition of aqueous formic acid solutions // J. Chem. Soc. 1926. V. 129. P. 2852–2863.