

СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ОЛОВА(II)

© С. А. Кузнецова¹, Л. Н. Мишенина¹, А. Г. Мальчик²

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет,
534050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36

² Юргинский технологический институт Томского политехнического университета,
652055, Сибирский федеральный округ, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская, д. 26
E-mail: onm@chem.tsu.ru

Поступила в Редакцию 20 сентября 2019 г.
После доработки 14 декабря 2020 г.
Принята к публикации 28 декабря 2020 г.

Изучено влияние природы осадителя гидроксоформы олова(II) на состав, структуру и морфологию поверхности образцов на основе оксида олова(II), полученных методом осаждения в одинаковых условиях с различными осадителями: NaOH, смесь NaOH с гексаметилентетрамином, раствор NH₃. Методом рентгенофазового анализа с уточнением структуры методом Ритвельда установлено, что структура SnO чувствительна к составу осадителя. Добавка гексаметилентетрамина к NaOH приводит к получению SnO с искаженной тетрагональной решеткой за счет уменьшения расстояния между атомами Sn–Sn. Показано, что температура формирования SnO определяет форму частиц, пористость, размер агломератов и ширину запрещенной зоны оксида. Выявлена возможность и условия получения образцов SnO, проявляющих фотокаталитическую активность в модельной реакции разложения метилового оранжевого. Установлено, что фотокаталитическую активность проявляют образцы SnO без примесей SnO₂ с удельной площадью поверхности 5.4, 5.9, 6.8 м²·г⁻¹ и объемом пор 0.026, 0.034 и 0.025 см³·г⁻¹ соответственно.

Ключевые слова: оксид олова(II); получение оксида олова(II); структура; морфология поверхности; фотокаталитическая активность

DOI: 10.31857/S0044461821020055

Фотокаталитический метод является достаточно эффективным методом очистки воды от органических загрязнителей [1]. В качестве фотокатализаторов в основном предлагается использовать материалы на основе оксида цинка и оксида титана(IV). Ширина запрещенной зоны, характеризующая область значений энергии с нулевой плотностью электронных состояний вышеуказанных оксидов, находится в диапазоне 3–3.5 эВ [2, 3]. В последние годы ведутся исследования по разработке фотокатализаторов с шириной запрещенной зоны, не превышающей 3 эВ [4, 5], что позволило бы использовать их фотокаталитическую активность в видимой области спектра. Некоторые исследовательские группы указывают на то, что оксиды титана(IV) и цинка могут быть заменены на оксид олова(II), который имеет ширину запрещенной зоны 2.5–3.6 эВ [6, 7] и поэтому может поглотить больше видимого излучения солнечного света. Кроме

того, скорость фотодеструкции органических загрязнителей в присутствии данного оксида достаточно высока [8]. Оксид олова(II), обладающий фотокаталитическими свойствами, чаще всего получают методом осаждения: из растворов солей олова(II) катионы Sn²⁺ осаждают в виде гидроксида олова(II) или оксогидроксида олова(II), которые впоследствии разлагаются до оксида. В качестве осадителей применяют растворы аммиака, гидроксида натрия [9] или гидроксида калия [10]. Однако во всех этих работах не уделяется внимание изучению влияния строения и размера частиц SnO на пористость полученных образцов и их фотокаталитическую активность. Для того чтобы оценить это влияние, необходимо проводить исследования по получению оксида в одинаковых условиях [состав исходного соединения олова(II), концентрация, pH, температура, способ термической обработки].

Цель работы — установление влияния состава осадителя гидроксоформы олова(II) на состав, структуру, морфологию поверхности и фотокаталитические свойства образцов на основе оксида олова(II), полученных методом осаждения из раствора хлорида олова(II).

Экспериментальная часть

Образцы оксида олова(II) были приготовлены из растворов SnCl_2 в присутствии различных осадителей: NaOH (ч.д.а., ООО «ПраймКемикалсГрупп»), 25 мас%-ного раствора NH_3 (ч.д.а., ЗАО «База № 1 Химикаты») и смеси гексаметиленetetрамина ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) (ос.ч., ООО «ПраймКемикалсГрупп») с NaOH. Раствор SnCl_2 получали путем растворения 4 г Sn (ч.д.а., НПК «Специальная металлургия») в 75 мл концентрированного раствора HCl (ос.ч., ЗАО «База № 1 Химикаты») (рН 2). В растворы SnCl_2 добавляли вышеуказанные осадители до рН 11, в результате наблюдалось образование суспензий. В случае применения смеси гексаметиленetetрамина с NaOH порядок внесения осадителей в кислый раствор SnCl_2 был следующим: для нейтрализации соляной кислоты в раствор вносили твердый NaOH до рН 7, добавляли гексаметиленetetрамин и выдерживали в течение 30 мин, после вносили твердый NaOH до рН 11. Полученные суспензии выдерживали в течение 30 мин при комнатной температуре или при температуре 80°C до образования осадков черного или черно-серого цвета. После чего осадки фильтровали, многократно промывали дистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу при температуре 90°C . Образцы SnO, полученные при комнатной температуре в присутствии осадителей NaOH, NaOH + гексаметиленetetрамин, а также раствора NH_3 , обозначены 1, 2 и 3 соответственно. Образцы SnO, полученные при температуре 80°C в присутствии тех же осадителей, обозначены как 1.t, 2.t и 3.t.

Для установления фазового состава продукта взаимодействия Sn^{2+} с гексаметиленetetрамином дополнительно был поставлен эксперимент, в котором в кислый раствор SnCl_2 , так же как и при получении образцов 2 и 2.t, вносили твердый NaOH до рН 7 (для нейтрализации соляной кислоты), затем добавляли гексаметиленetetрамин и выдерживали в течение 2 сут (образец 0). Через 30 мин наблюдали слабую опалесценцию раствора и только через 2 сут получали суспензию белого цвета.

Рентгенофазовый анализ высушенной суспензии этого образца и полученных порошков оксида выполняли на дифрактометре Rigaku Miniflex 600

с CuK_α -излучением в интервале 2° – 90° (2θ), с шагом 0.02° и скоростью съемки $2 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$. Анализ фазового состава образцов проводили с использованием базы данных PCPDFWIN, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Количественный анализ состава образцов (чтобы исключить образование SnO_2) выполняли с использованием RIR-метода. Размеры областей когерентного рассеяния были определены по уравнению Шеррера. Ошибка расчета областей когерентного рассеяния составляла $\pm 5\%$. Уточнение структуры оксидов олова(II) проведено методом Ритвельда с использованием программы порошковой дифракции ReX [11–13], модель кристаллической структуры строили с использованием программы Веста [14]. Морфологию поверхности порошка SnO исследовали с помощью сканирующего растрового электронного микроскопа Hitachi TM-3000 при ускоряющем напряжении 15 кВ (электронная пушка: $5 \cdot 10^2$ Па, камера для образца 30–50 Па). Оценку параметров пористой структуры и площади удельной поверхности образцов проводили с помощью автоматического газоадсорбционного анализатора TriStar II. Измерение площади удельной поверхности осуществляли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Усредненные объем и размер пор были определены по модели ВЈН (Barett–Joyner–Halenda) из данных изотерм адсорбции и десорбции при относительном давлении $p/p_0 = 0.99$. Точность метода составляла 5–10% при значениях относительного давления 0.05–0.35.

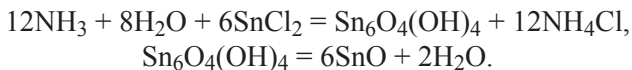
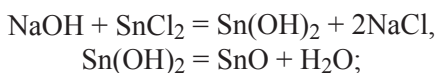
Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) образцов регистрировали на спектрофотометре UV-2501 PC (Shimadzu) с приставкой диффузного отражения ISP-250 A относительно BaSO_4 в диапазоне длин волн 190–900 нм ($11\,000$ – $54\,000 \text{ см}^{-1}$). Конечные спектры ЭСДО представляли в координатах функция Кубелки–Мунка–волновое число и определяли ширину запрещенной зоны. Исследование фотокаталитической активности полученных образцов проводили на модельной реакции фотодеградация красителя метилового оранжевого по методике [15]. После установления адсорбционно-десорбционного равновесия смесь органического красителя с образцом облучали I_2 -эксилампой (модель I2_BD_P, производитель ИСЭ СО РАН).

Измерение оптической плотности образцов проводили каждые 10 мин в течение 1 ч, отбирая и центрифугируя аликвоты. Концентрацию метилового оранжевого определяли на спектрофотометре ПЭ-5400 УФ по интенсивности максимума поглощения при $\lambda = 461 \text{ нм}$. Для подтверждения того, что в растворе метилового оранжевого без образцов SnO

не происходит фотолиз и деколоризация красителя, был поставлен холостой опыт, в котором раствор метилового оранжевого выдерживали в тех же условиях в отсутствие оксида.

Обсуждение результатов

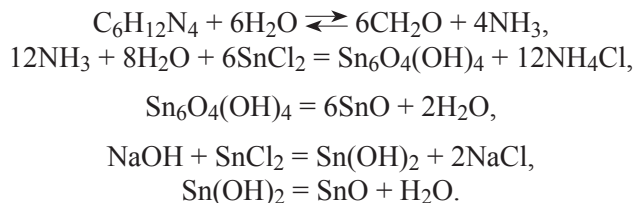
В случае применения в качестве осадителя раствора аммиака образование осадка черного цвета [оксид олова(II)] наблюдалось только после выдерживания суспензии при температуре 80°C. При использовании NaOH и NaOH + гексаметилентерамин в полученных суспензиях при комнатной температуре практически сразу наблюдалось образование осадка черного цвета. Согласно литературным данным [9, 15], образование SnO в присутствии таких осадителей, как NaOH (образцы 1 и 1.t) и раствор аммиака (образцы 3 и 3.t), происходит по следующим реакциям:



Состав твердой фазы суспензии, полученной из раствора соли Sn²⁺ с гексаметилентетрамином (образец 0), представляет собой смесь Sn₆O₄(OH)₄ тетрагональной структуры и Sn_{0,9}O_{1,6}(OH)_{0,4} (0.9SnO₂ × 0.2H₂O) структуры рутила (рис. 1) в количественном соотношении 48 и 52 мас% соответственно. 100%-ную фазу Sn₆O₄(OH)₄ можно получить только в незначительном количестве после выдерживания раствора в течение 30 мин (рис. 1).

Таким образом, применение гексаметилентетрамина для получения SnO невозможно из-за окисле-

ния Sn(II) при длительном выдерживании раствора. Поэтому для полного осаждения Sn²⁺ в раствор с гексаметилентетрамином через 30 мин его выдерживания, где уже присутствует Sn₆O₄(OH)₄, но нет гидратированного SnO₂, вносили дополнительно еще NaOH до достижения pH 11. Процесс образования SnO в присутствии NaOH + гексаметилентетрамин (образцы 2 и 2.t) может быть описан следующими реакциями:



Согласно результатам рентгенофазового анализа образцов 1, 1.t, 2 и 2.t и уточнения их структуры методом Ритвельда (программа ReX Powder diffraction), все вышеуказанные образцы представляют собой однофазный оксид олова(II) тетрагональной сингонии (пр. гр. *P 4/n mm*) (рис. 2).

Параметры кристаллических решеток образцов, полученных без нагревания, характеризуются близкими значениями (табл. 1).

Структура оксида олова(II) содержит квадратно-бипирамидальные фрагменты [SnO₄], образующие слой, параллельные плоскости (002) (рис. 3).

В образцах 1 и 1.t расстояние Sn–Sn составляет 3.69 Å, что согласуется с литературными данными 3.70 Å и свидетельствует об образовании кристалла с хорошо сформированной структурой. Интенсивность дифракционных максимумов при этом также соответствует данным базы PDF2 (00-006-0395). Образцы 2

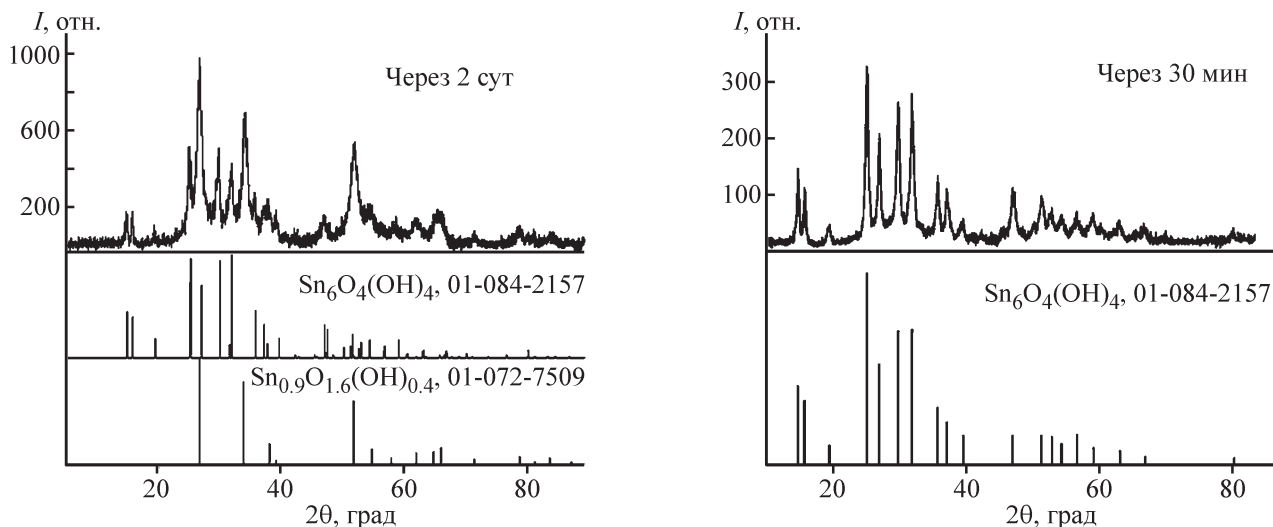


Рис. 1. Рентгенограммы твердой фазы суспензии, полученной из раствора соли Sn²⁺ с гексаметилентетрамином.

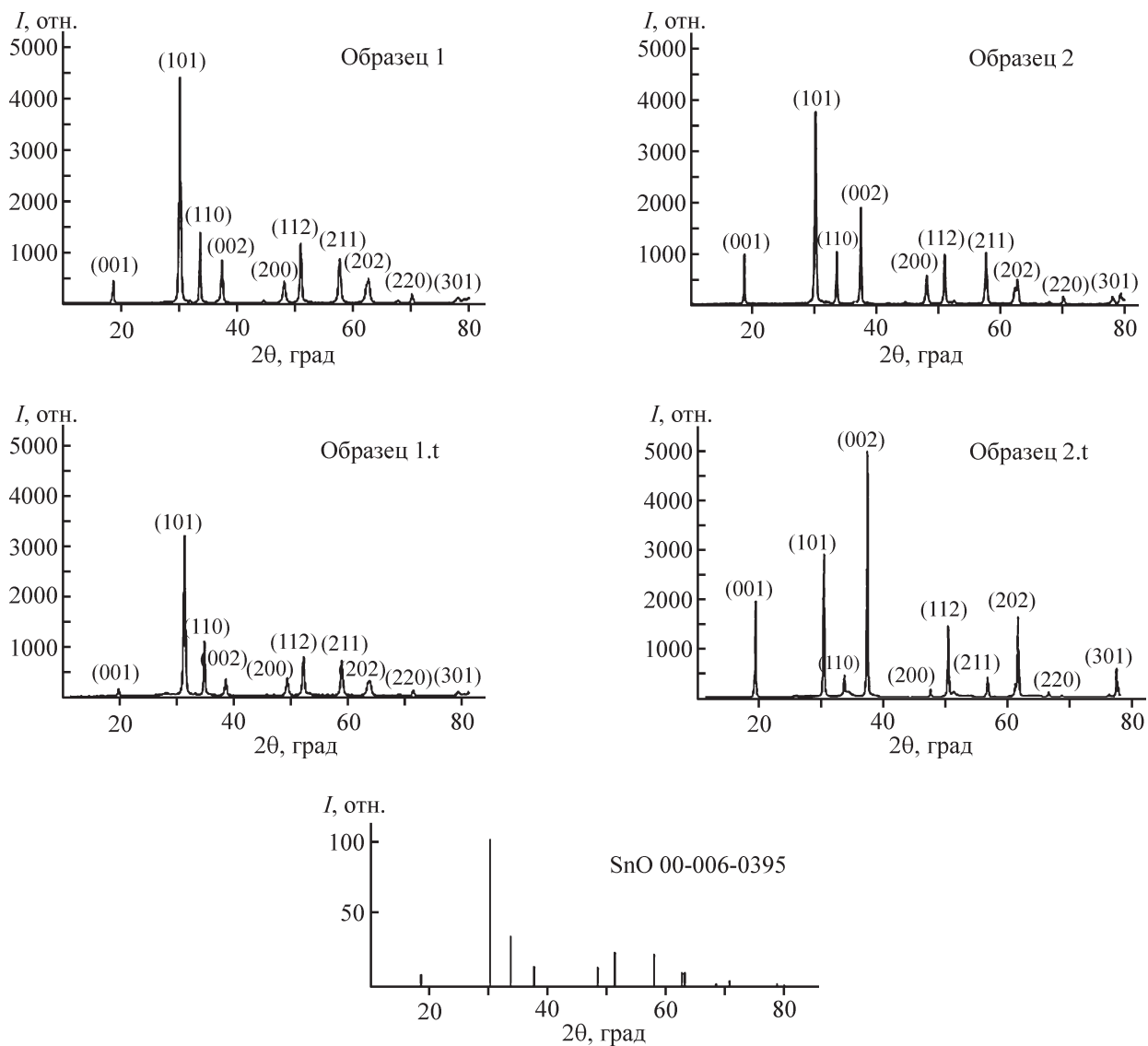


Рис. 2. Рентгенограммы образцов SnO, полученных в присутствии разных осадителей и при разных температурах. Образец: 1 — NaOH, $t_{\text{комн}}$; 2 — NaOH + гексаметиленetetрамин, $t_{\text{комн}}$; 1.t — NaOH, 80°C; 2.t — NaOH + гексаметилентетрамин, 80°C.

Таблица 1

Параметры кристаллических решеток образцов SnO, полученных в различных условиях

Образец (условия получения — осадитель, температура)	Область когерентного рассеяния, Å		<i>a</i>	<i>c</i>
	<i>hkl</i> (101)	<i>hkl</i> (002)		
1 (NaOH, $t_{\text{комн}}$)	275	283	3.789	4.828
2 (NaOH с гексаметилентетрамином, $t_{\text{комн}}$)	357	390	3.792	4.826
1.t (NaOH, 80°C)	285	241	3.783	4.820
2.t (NaOH с гексаметилентетрамином, 80°C)	366	278	3.794	4.817

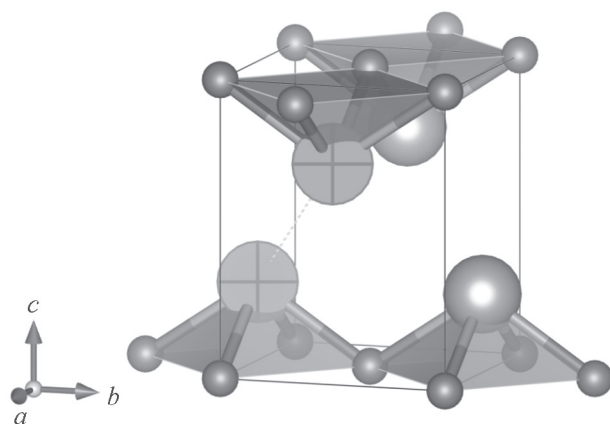


Рис. 3. Структура SnO.

и 2.t формируются в результате наслаивания слоев, параллельных главной оси 4-го порядка, перпендикулярно плоскости спаянности, при этом расстояние Sn–Sn уменьшается до 3.54 Å. В результате образуется искаженная структура, что проявляется в изменении интенсивности дифракционных максимумов на дифрактограммах для плоскостей (001) и (002). Коэффициент анизотропии, рассчитанный как отношение ОКР по направлению плоскости (002) к

ОКР по направлению плоскости (101), изменяется от 1.09 до 0.75 для образцов 2 и 2.t и для образцов 1 и 1.t от 1.02 до 0.84. Такое же изменение интенсивности дифракционных максимумов для оксида олова(II) наблюдается в работе [16]. Исследуемые образцы SnO имеют разную форму и размеры частиц (рис. 4).

Агломераты образца 1 представляют собой спекшиеся, слоистые частицы разной формы и размеров. В образце 2 в отличие от образца 1 присутствуют квадратные пластинки размером 40×40 мкм и толщиной до 100 нм. Такое различие в форме агломератов можно связать с различным составом прекурсора получения оксида олова(II). В случае образца 1 это $\text{Sn}(\text{OH})_2$, образца 2 — смесь $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$. Морфология образцов SnO, полученных с этими же осадителями, но при температуре 80°C , отличается от образцов 1 и 2 тем, что агломераты формируются более схожие по форме и близкие по размеру. Все образцы характеризуются низкими значениями удельной площади поверхности и средним размером пор до 24.2 нм (табл. 2).

Изотермы адсорбции–десорбции азота для этих образцов (рис. 5) близки к типу II по классификации,

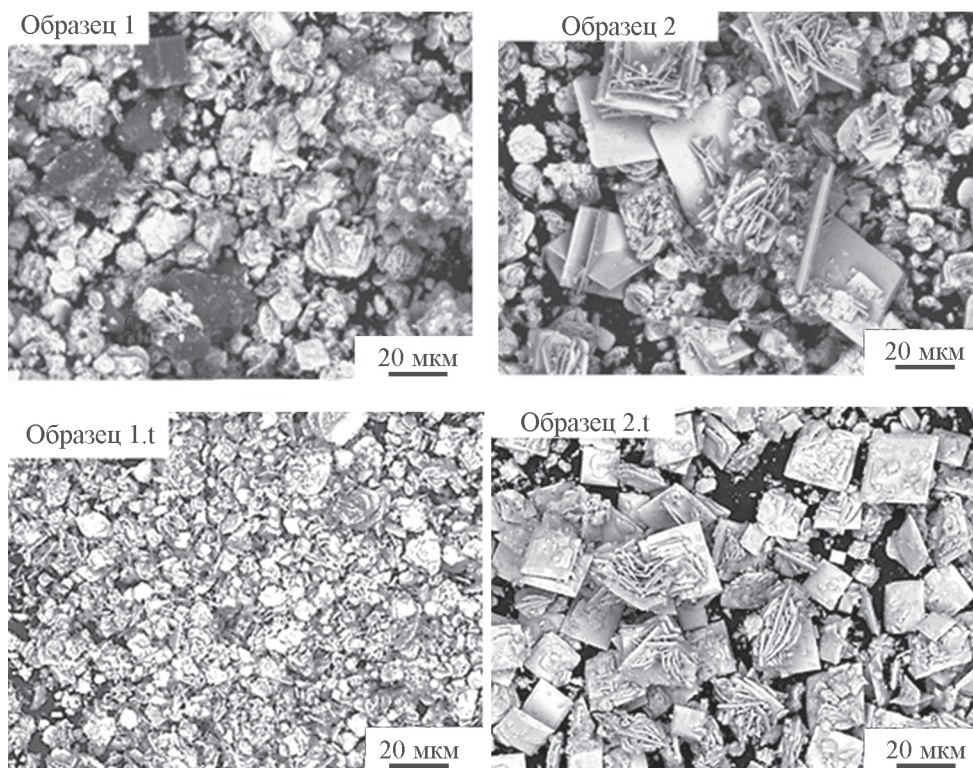


Рис. 4. Микрофотографии образцов SnO, полученных в присутствии разных осадителей и при разных температурах. Образец: 1 — NaOH, $t_{\text{комн}}$; 2 — NaOH + гексаметиленetetрамин, $t_{\text{комн}}$; 1.t — NaOH, 80°C ; 2.t — NaOH + гексаметиленetetрамин, 80°C .

Таблица 2

Усредненные характеристики размеров внутренних полостей (каналов, пор) образцов SnO

Образец (условия получения — осадитель, температура)	$S_{уд}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Суммарный объем пор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Средний размер пор, нм
1 (NaOH, $t_{комн}$)	5.9	0.034	24.2
2 (NaOH с гексаметиленetetрамин, $t_{комн}$)	6.8	0.025	14.9
1.t (NaOH, 80°C)	2.9	0.016	22.0
2.t (NaOH с гексаметиленetetрамин, 80°C)	5.4	0.026	19.5

предложенной в работе [17]. Петли сорбционного гистерезиса приближаются к точкам относительно давления: образец 1 — $p/p_0 = 0.7$, образец 1.t — $p/p_0 = 0.5$, образец 2 — $p/p_0 = 0.5$, образец 2.t — $p/p_0 = 0.6$, что свидетельствует о преобладании микропор разного размера [18].

В образцах, полученных без нагревания, присутствуют как микропоры, так и мезо- и макропоры. Повышение температуры синтеза приводит к тому, что в частицах SnO остаются мезопоры, их объем уменьшается в случае применения осадителя NaOH и увеличивается, если применять смесь NaOH с гек-

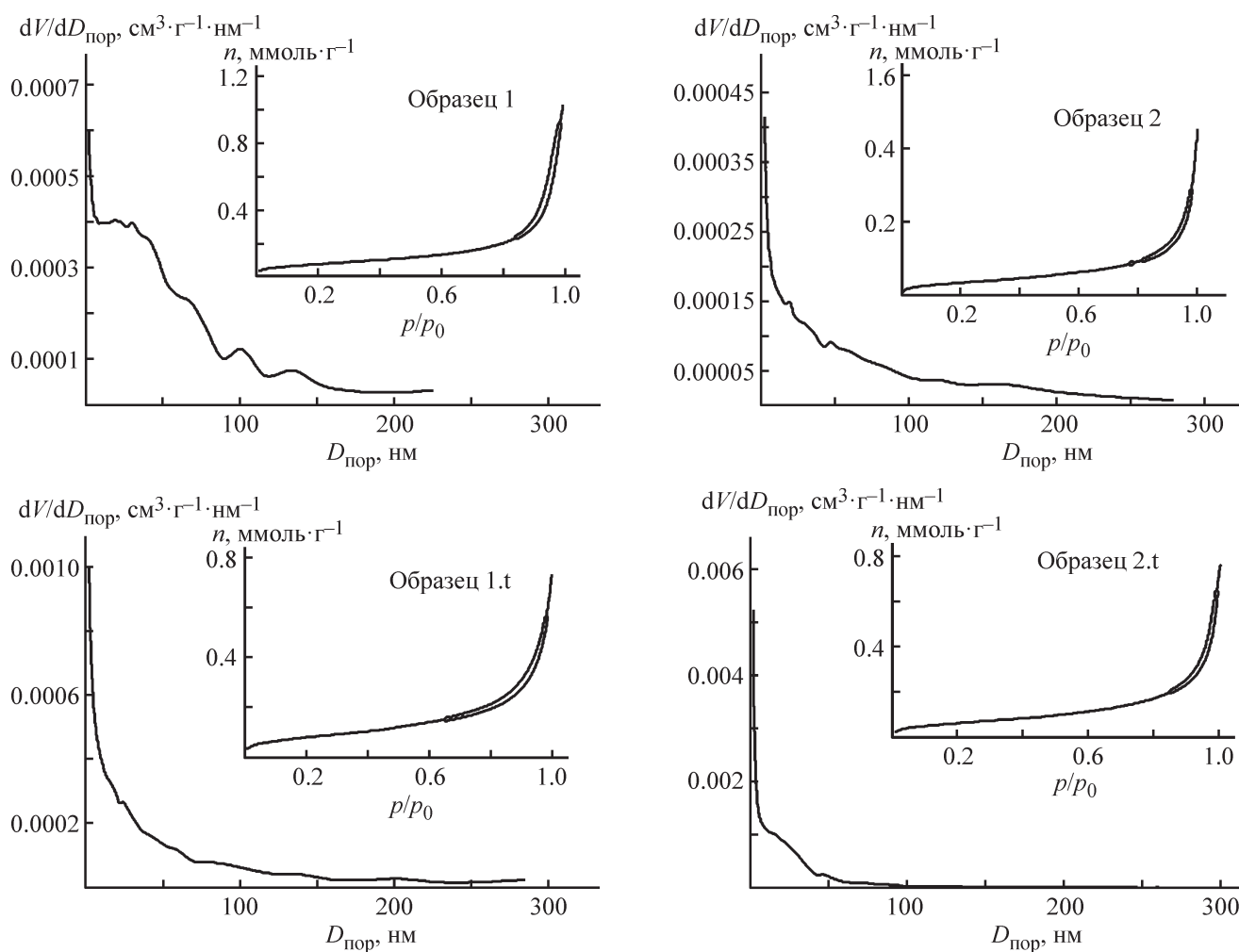


Рис. 5. Изотермы (77 К) адсорбции–десорбции азота и распределение пор по размерам образцов SnO, полученных в присутствии разных осадителей и при разных температурах.

Образец: 1 — NaOH, $t_{комн}$; 2 — NaOH + гексаметиленetetрамин, $t_{комн}$; 1.t — NaOH, 80°C ; 2.t — NaOH + гексаметиленetetрамин, 80°C .

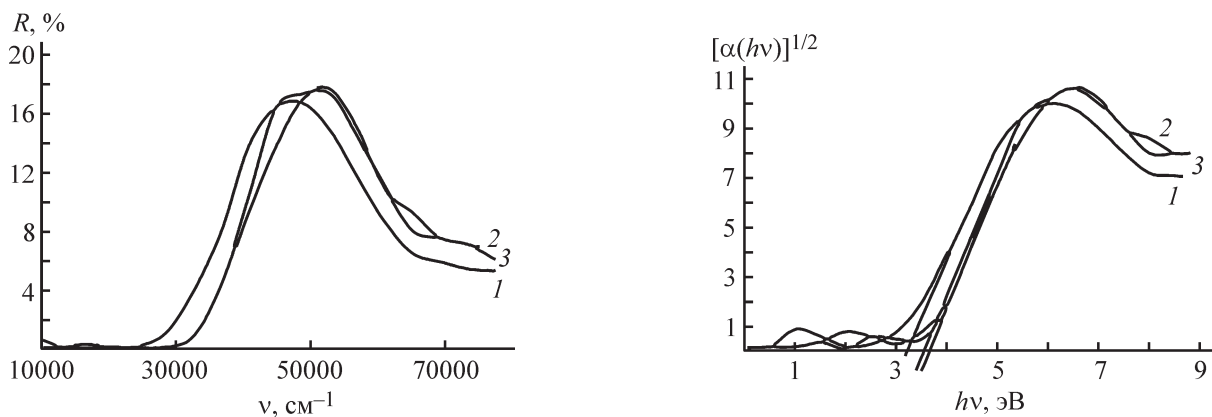


Рис. 6. Спектры диффузионного отражения образцов SnO, полученных в присутствии разных осадителей и при разных температурах.

1 — NaOH, $t_{\text{комн}}$ и NaOH + гексаметиленetetрамин, $t_{\text{комн}}$; 2 — NaOH + гексаметиленetetрамин, 80°C; 3 — NaOH, 80°C.

саметилентетрамином. Микропоры всех образцов имеют максимальный объем (рис. 5).

По спектрам диффузного отражения для исследуемых образцов были рассчитаны значения оптической ширины запрещенной зоны (рис. 6). Экспериментальные данные согласуются с литературными (2.5–3.6 эВ) [6, 7] и характеризуются близкими значениями для всех образцов: образец 1 — $\Delta E = 3.2$ эВ, образец 2 — $\Delta E = 3.2$ эВ, образец 1.t — $\Delta E = 3.6$ эВ, образец 2.t — $\Delta E = 3.5$ эВ.

При использовании в качестве осадителя 25%-ного раствора NH_3 образование порошка на основе SnO происходит только при повышении температуры синтеза до 80°C. Полученный в этих условиях образец 3.t представляет собой сросшиеся пластины слоистой структуры с различными сколами на поверхности

(рис. 7, а). Результаты качественного (рис. 7, б) и количественного рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что данный образец представляет собой смесь SnO и SnO_2 : SnO — 94.9 мас% и SnO_2 — 5.1 мас%.

Возможность образования примеси SnO_2 объяснена нами ранее в работе [19]. Основные характеристики образца 3.t представлены в табл. 3. Данный образец характеризуется площадью удельной поверхности $20.9 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, средним объемом пор $0.048 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, средним размером пор 9.4 нм и шириной запрещенной зоны 3.2 эВ.

Несмотря на большую площадь удельной поверхности, размер и объем пор по сравнению с образцами 1.t, 2.t, образец 3.t не проявляет фотокаталитическую активность в модельной реакции разложения метило-

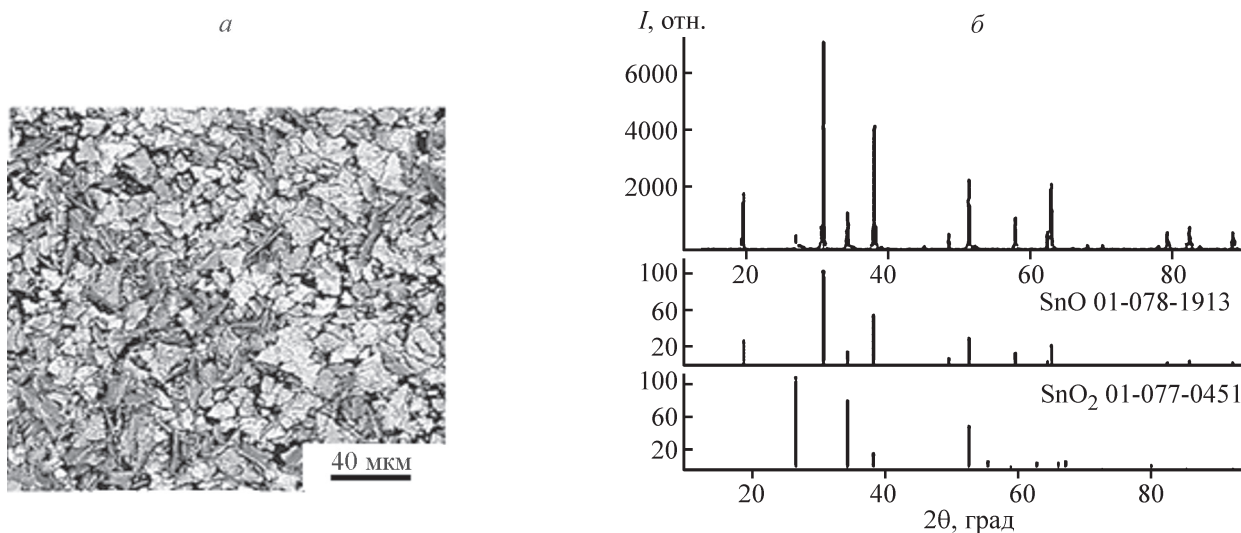


Рис. 7. Микрофотография (а) и рентгенограмма (б) образца 3.t, полученного при температуре 80°C с осадителем NH_3 .

Таблица 3
 Параметры кристаллических решеток SnO и SnO₂

Фаза	Область когерентного рассеяния, Å		<i>a</i>	<i>c</i>
	<i>hkl</i> (101)	<i>hkl</i> (002)		
SnO	490.5	539.1	3.791	4.808
SnO ₂	—	—	4.759	3.238

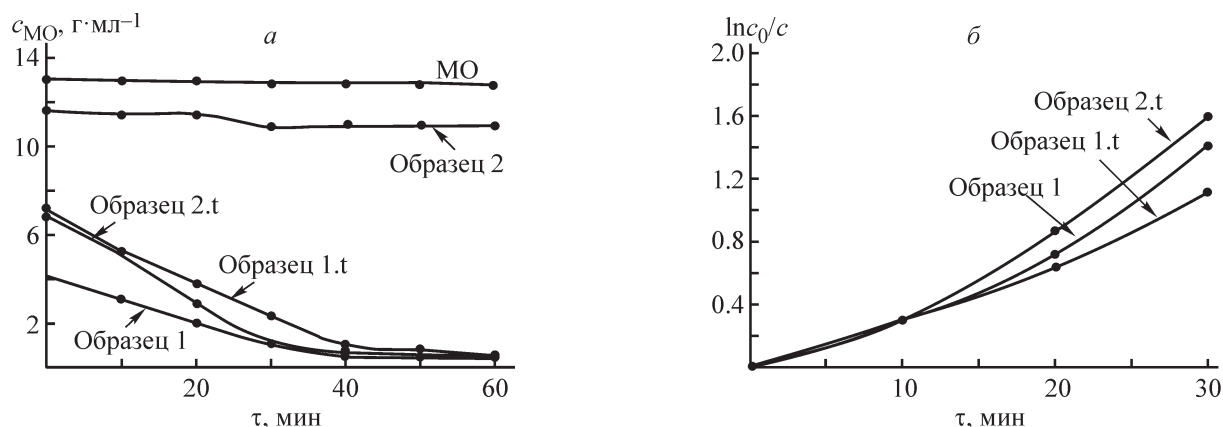


Рис. 8. Фотокаталитическая деградация под воздействием УФ-излучения ($\lambda = 342$ нм) водных растворов метилового оранжевого и метилового оранжевого в присутствии образцов SnO, полученных в присутствии разных осадителей и при разных температурах.

Образец: 1 — NaOH, $t_{\text{комн}}$; 2 — NaOH + гексаметиленetetрамин, $t_{\text{комн}}$; 1.t — NaOH, 80°C; 2.t — NaOH + гексаметиленetetрамин, 80°C.

Таблица 4

Характеристики сорбции и фотодеструкции метилового оранжевого в присутствии образцов SnO

Образец (условия получения — осадитель, температура)	Сорбция, мас%	Степень превращения ($\lambda = 342$ нм), мас%	k_v фотодеструкции, мин ⁻¹
1 (NaOH, $t_{\text{комн}}$)	69.1	87.6	0.044
1.t (NaOH, 80°C)	45.2	92.2	0.045
2 (NaOH с гексаметиленetetрамином, $t_{\text{комн}}$)	1.5	3.3	—
2.t (NaOH с гексаметиленetetрамином, 80°C)	47.6	92.7	0.048

вого оранжевого (рис. 8, а). Органический краситель в отсутствие оксида под воздействием УФ-лампы с $\lambda = 342$ нм не изменяет своей концентрации.

Образец 2, представляющий собой 100%-ную фазу SnO, также не фотоактивен. Он же характеризуется самой низкой площадью удельной поверхности и самым малым объемом пор. После часовой темновой выдержки метилового оранжевого с этим образцом сорбция органического красителя составляет не более 1.5 мас% (табл. 4).

Остальные образцы 1.t, 2.t, 1 сорбируют метиловый оранжевый от 45.2 до 69.1 мас%. Достаточно высокие значения темновой сорбции на этих образцах объясняются большим количеством кислотных

центров Льюиса на поверхности оксида олова(II) [20], на которых и происходит сорбция органического красителя. Фотодеструкция метилового оранжевого соответствует первому порядку реакции (рис. 8, б). Константы скорости фотодеструкции метилового оранжевого в присутствии образцов, проявляющих фотокаталитические свойства, сравнимы и не зависят от количества сорбируемого красителя.

Выводы

Состав осадителя и температурная обработка гидроксоформ олова(II) оказывают влияние на тип и размер пор образцов SnO, характеризующих-

ся площадью удельной поверхности $2.9\text{--}6.8\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$. Кристаллический SnO с хорошо сформированной структурой и большим объемом пор получается методом осаждения в присутствии NaOH. Добавка гексаметилентетрамина к NaOH приводит к формированию кристаллического SnO с искаженной решеткой и самым низким значением удельной площади поверхности. Повышение температуры синтеза образцов SnO до 80°C позволяет повысить однородность пор по размерам и их объем, что сказывается на их сорбции и фотокаталитической активности. Показано, что применение в качестве осадителя раствора аммиака приводит к получению SnO с примесью SnO₂.

Форма и размер агломерата исследуемых образцов не оказывают влияния на фотокаталитические свойства SnO. Фотокаталитические свойства SnO определяются прежде всего объемом пор. В реакции деградации метилового оранжевого в УФ-области (342 нм) участвуют образцы SnO, характеризующиеся объемом пор более 0.016 нм. Максимальная степень превращения метилового оранжевого (92–93 мас%) наблюдается на образцах SnO, имеющих в своей структуре микро- и мезопоры со средним объемом $0.025\text{--}0.026\text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$. Константа скорости фоторазложения органического красителя составляет $0.045\text{--}0.048\text{ мин}^{-1}$. Следует отметить, что данные образцы SnO не уступают фотокатализаторам такого же состава, полученным более сложным методом [8]. Образцы SnO с примесью SnO₂ фотокаталитические свойства не проявляют.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 0721-2020-0037.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Кузнецова Светлана Анатольевна, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2789-5890>

Мишенина Людмила Николаевна, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9202-0257>

Мальчик Александра Геннадьевна, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4339-8149>

Список литературы

- [1] *Ajiboye T. O., Oyewo O. A., Damian C., Onwudiwe D. C.* Simultaneous removal of organics and heavy metals from industrial wastewater: A review // *Chemosphere*. 2021. V. 262. P. 128379. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128379>
- [2] *Chang X. T., Li Z. L., Zhai X. X., Sun S. B., Gu D. X., Dong L. H., Yin Y. S., Zhu Y. Q.* Efficient synthesis of sunlight-driven ZnO-based heterogeneous photocatalysts // *Mater. & Design*. 2016. V. 98. P. 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.03.027>
- [3] *Wang K., Liu B., Li J., Liu X., Zhou Y., Zhang X., Bi X., Jiang X.* In-situ synthesis of TiO₂ nanostructures on Ti foil for enhanced and stable photocatalytic performance // *J. Mater. Sci. Technol.* 2019. V. 35. N 4. P. 615–622. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.09.053>
- [4] *Пячин С. А., Карпович Н. Ф., Зайцев А. В., Бурков А. А., Каминский О. И., Ермаков М. А.* Гидротермальный синтез и фотокаталитическая активность анатаза, допированного оксидом вольфрама // *Фундаментал. исслед.* 2017. № 10-2. С. 261–266.
- [5] *Moongraksathum B., Chen Yu-W.* CeO₂-TiO₂ mixed oxide thin films with enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2017. V. 82. P. 772–782. <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4355-6>
- [6] *Ogo Y., Hiramatsu H., Nomura K., Yanagi H., Kamiya T., Hirano M., Hosono H.* p-channel thin-film transistor using p-type oxide semiconductor, SnO // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 93. P. 032113. <https://doi.org/10.1063/1.2964197>
- [7] *Iqbal M. Z., Wang F., Rafi Ud., Javed Q., Rafique M. Y., Li Y., Li P.* Preparation, characterization and optical properties of tin monoxide micro-nano structure via hydrothermal synthesis // *Mater. Lett.* 2012. V. 68. P. 409–412. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.11.023>
- [8] *Cui Y., Wang F., Zubair Iqbal M., Wang Z., Li Y., Tu J.* Synthesis of novel 3D SnO flower-like hierarchical architectures self-assembled by nano-leaves and its photocatalysis // *Mater. Res. Bull.* 2015. V. 70. P. 784–788. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.06.021>
- [9] *Pires F. I., Wang F., Feng T., Zhao H., Rafique M. Y., Kafi ud Din, Farooq M. H., Quarat u lain Javed, Khan D. F.* Microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline SnO powders // *Mater. Lett.* 2008. V. 62. P. 239–242. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.05.006>
- [10] *Zubair Iqbal M., Wang F., Quarat u lain Javed, Yasir Rafique M., Qiu H., Ghulam Nabi.* Synthesis of novel nano-flowers assembled with nano-petals array of stannous oxide // *Mater. Lett.* 2012. V. 75. P. 236–239. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.01.126>

- [11] *Bortolotti M., Lonardelli I.* ReX. Cell: A user-friendly program for powder diffraction indexing // *J. Appl. Cryst.* 2013. V. 46. P. 259–261. <https://doi.org/10.1107/S0021889812045025>
- [12] *Boultif A., Louër D.* Powder pattern indexing with the dichotomy method // *J. Appl. Cryst.* 2004. V. 37. P. 724–731. <https://doi.org/10.1107/S0021889804014876>
- [13] *Visser J. W.* A fully automatic program for finding the unit cell from powder data // *J. Appl. Cryst.* 1969. V. 2. P. 89–95. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006649>
- [14] *Momma K., Izumi F.* VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // *J. Appl. Cryst.* 2011. V. 44. P. 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- [15] *Кузнецова С. А., Пичугина А. А., Козик В. В.* Гидротермально-микроволновый способ получения SnO из аммиачной суспензии Sn₆O₄(OH)₄ // *Неорган. материалы.* 2015. Т. 51. № 5. С. 490–495 [*Kuznetsova S. A., Pichugina A. A., Kozik V. V.* Microwave assisted hydrothermal process for the preparation of SnO from an ammoniacal Sn₆O₄(OH)₄ suspension // *Inorg. Mater.* 2015. V. 51. N 5. P. 436–440. <https://doi.org/10.1134/S002016851504007X>].
- [16] *Wang Sheng-Ch., Chiang Ray-K., Hu Pin-J.* Morphological and phase control of tin oxide single-crystals synthesized by dissolution and recrystallization of bulk SnO powders // *J. Ceram. Soc.* 2011. V. 31. P. 2447–2451. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.02.024>
- [17] *Карнаухов А. П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. С. 77.
- [18] *Емельченко Г. А., Масалов В. М., Жохов А. А., Ходос И. И.* Микро- и мезопористые углеродные наноструктуры с решеткой инвертированного опала // *Физика твердого тела.* 2013. Т. 55. Вып. 5. С. 1021–1026 [*Emel'chenko G. A., Masalov V. M., Zhokhov A. A., Khodos I. I.* Microporous and mesoporous carbon nanostructures with the inverse opal lattice // *Phys. Solid State.* 2013. V. 55. N 5. P. 1105–1110. <https://doi.org/10.1134/S1063783413050090>].
- [19] *Кузнецова С. А., Лисица К. В., Мальчик А. Г., Козик В. В.* Растворимость кислорода в суспензии оксигидроксида олова (II), предшественника синтеза оксидов олова (II), (IV) // *Вестн. МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. Естеств. науки.* 2018. № 5. С. 112–124. <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2018-5-112-124>
- [20] *Скворцова Л. Н., Чухломина Л. Н., Минакова Т. С., Шерстобоева М. В.* Исследование кислотно-основных и сорбционных свойств поверхности металло-керамических композитов // *ЖПХ.* 2017. Т. 90. № 8. С. 1014–1019 [*Skvortsova L. N., Chukhlomina L. N., Minakova T. S., Sherstoboeva M. V.* Investigation of acid-base and sorption properties of surface of metal-ceramic composites // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 8. P. 1246–1251. <https://doi.org/10.1134/S1070427217080092>].
-