

Прозрачные фотокаталитические ZnO–SnO₂ нанопокрyтия, полученные полимерно-солевым методом

© С.К. Евстропьев¹, Л.Л. Лесных¹, Н.В. Никоноров¹, А.В. Караваева², Е.В. Колобкова¹, К.В. Орешкина¹, Л.Ю. Миронов¹, И.В. Багров³

¹ Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия,
197022 Санкт-Петербург, Россия

³ Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова,
199034 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: evstropiev@bk.ru

Поступила в редакцию 04.12.2018 г.

В окончательной редакции 04.12.2018 г.

Принята к публикации 11.12.2018 г.

Представлены результаты исследования структуры и свойств прозрачных фотокаталитических покрытий ZnO–SnO₂, полученных полимерно-солевым методом на поверхности стекол. Физико-химические процессы, протекающие при формировании покрытий, исследованы методами дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгенофазового анализа. Структура и оптические свойства полученных тонких оксидных покрытий изучены методами оптической спектроскопии, фотолуминесценции и сканирующей электронной микроскопии. Показано, что полимерно-солевой метод обеспечивает формирование однородных и прозрачных покрытий ZnO–SnO₂, состоящих из оксидных наночастиц, полностью покрывающих поверхность стеклянной подложки. Установлено, что полученные прозрачные покрытия ZnO–SnO₂ обладают высокими фотокаталитическими свойствами и способностью генерировать синглетный кислород под действием УФ излучения.

1. Введение

Фотохимические процессы широко используются в промышленности, медицине и многих других практических приложениях. Фоторазложение различных органических загрязнений, бактерий и вирусов является одним из важнейших практических применений этих процессов. Однако во многих случаях скорость фотохимических процессов мала, что определяет их низкую эффективность. Поэтому интенсификация фотохимических процессов и увеличение их эффективности является актуальной проблемой.

Применение фотокаталитических материалов является эффективным методом ускорения фоторазложения органических загрязнений [1–20]. В последние десятилетия различные фотокаталитические материалы и покрытия являлись предметом интенсивных исследований [1–12]. Установлено, что многие полупроводниковые оксидные материалы (TiO₂, ZnO, SnO₂ и другие) обладают высокими фотокаталитическими свойствами. УФ облучение поверхности этих материалов приводит к генерации химически активных форм кислорода (синглетный кислород, пероксидные и гидроксидные радикалы), которые окисляют органические соединения [1,2].

Оксид цинка широко используется в качестве одного из главных компонентов оксидных фотокаталитических композиций [3,4,8–12]. Химический состав фотокаталитических материалов на основе оксида цинка оказывает

сильное влияние на их фотокаталитическую активность. Было установлено, что смешанные оксидные материалы ZnO–CeO₂ [17–19], ZnO–TiO₂ [3,20], ZnO–Y₂O₃ [21], ZnO–SnO₂ [22–34] характеризуются более высокими фотокаталитическими и бактерицидными свойствами по сравнению с ZnO.

ZnO–SnO₂ является одним из наиболее эффективных оксидных фотокатализаторов [22–34]. Многочисленными исследованиями было показано [35–45], что материалы ZnO–SnO₂ могут быть изготовлены магнетронным распылением [35], гидротермическим способом [24,25], распылительным пиролизом [36–41], золь–гель–синтезом [23,29], соосаждением [44,45] и другими методами [27,42,43].

Структура, оптические и фотокаталитические свойства материалов ZnO–SnO₂ в значительной степени определяются методом их получения. В [27] сообщалось о том, что ZnO–SnO₂ материал, синтезированный по растворной технологии и имеющий структуру, состоящую из агрегированных слоев, имеющих полости определенного размера, демонстрировал высокие фотокаталитические свойства. Фотокаталитический материал ZnO–SnO₂, состоящий из пористых нанослоев, был получен гидротермальным синтезом. В работах [23,26] было показано, что нанокompозиты ZnO–SnO₂ демонстрируют более высокую фотокаталитическую активность, чем отдельные оксиды ZnO и SnO₂ и, в частности,

лучшими фотокаталитическими свойствами обладает наноккомпозит с мольным отношением $ZnO/SnO_2 = 20 : 1$.

Механизм фотокаталитического действия полупроводниковых оксидных материалов описан во многих работах (например, [2,46–48]). Фотокаталитический процесс включает в себя следующие стадии: а) возбуждение полупроводниковых кристаллов внешним световым излучением; б) образование электронно-дырочной пары; в) генерацию химически активных форм кислорода на поверхности материала; г) окисление органических веществ, находящихся в окружающей среде. Быстрая рекомбинация образовавшихся электронно-дырочных пар является одной из основных причин относительно невысоких фотокаталитических свойств однокомпонентных полупроводниковых фотокатализаторов. Использование наноккомпозиционных материалов $ZnO-SnO_2$, в которых может быть осуществлено пространственное разделение электронов и дырок, является эффективным методом увеличения фотокаталитической активности [20,23].

Хорошо известно [5,46], что генерация химически активных форм кислорода является важным механизмом фотокаталитического действия материалов. Поэтому при разработке фотокаталитических материалов важно контролировать их способность к генерации активного кислорода под действием внешнего светового излучения.

Фотокаталитическое окисление органических веществ происходит при тесном контакте с поверхностью фотокатализатора. Поэтому площадь этого контакта является очень важным параметром, влияющим на эффективность фотокаталитического процесса. Было установлено [49,50], что фотокаталитическая активность сильно возрастает при увеличении степени дисперсности материалов.

Во многих работах исследования фотокаталитических свойств выполнялись при использовании порошкообразных материалов [11,23,44,45]. Однако для многих практических применений требуется прозрачность фотокаталитического материала и использование порошков невозможно. Остекление высотных зданий, автомобильные стекла, экраны современных телефонов и компьютеров являются примерами этих практических применений. В этих случаях требуется применение тонких прозрачных фотокаталитических покрытий [3,6,18,21,29,35–37,42,43].

Фотокаталитические покрытия могут быть нанесены на поверхность различных материалов. Для изделий большого размера и/или сложной формы важную роль играет выбор метода нанесения фотокаталитического покрытия. Простота технологического процесса и низкая себестоимость фотокаталитических покрытий очень важны для практического промышленного применения.

Полимерно-солевой метод нанесения оксидных покрытий, основанный на использовании полимерсодержащих пленкообразующих растворов, является технологически простым, универсальным и экономичным. При использовании этого метода оксидные покрытия могут быть

нанесены на различные стеклянные и керамические изделия, имеющие различные форму и размеры.

В [51] было показано, что нанесенные на поверхность стекла полимерно-солевым методом покрытия ZnO являются однородными и прозрачными в видимой части спектра. Эти покрытия состояли из плотноупакованных маленьких (15–20 nm) оксидных наночастиц, полностью покрывающих поверхность стекла. Малый размер частиц ZnO определяет высокое значение площади поверхности покрытия, контактирующего с окружающей средой.

Целью настоящей работы являлась разработка методики полимерно-солевого синтеза нанопокрываний $ZnO-SnO_2$ и изучение их оптических и фотокаталитических свойств. Особое внимание в работе уделялось разработке покрытий, обеспечивающих важное для практического применения сочетание их свойств: 1) высокую прозрачность в видимой части спектра; 2) высокую фотокаталитическую активность; 3) способность генерировать химически активный кислород под действием внешнего УФ излучения.

2. Материалы и методы

Пленкообразующие растворы были изготовлены смешением водных растворов нитрата цинка (0.17 M) и хлорида олова (II) (0.22 M) с раствором низкомолекулярного поливинилпирролидона (PVP) ($M_w = 10000$; BioChimica) в пропанол-2.

Композиционные покрытия „соли металлов–PVP“ были получены на поверхности стекол („Menzel–Gläser“, N02 1102) путем погружения в пленкообразующие растворы с последующим извлечением и сушкой. Эта методика обеспечивала получение однородных композиционных покрытий, состоящих из матрицы поливинилпирролидона с равномерно распределенными частицами солей металлов.

После сушки образцы с покрытиями подвергались термообработке при $550^\circ C$ в течение 2 h. Электронно-микроскопический анализ (VEGA3 TESCAN instrument) срезов образцов показал, что толщина полученных оксидных покрытий составляет 200–250 nm. Химический состав растворов и оксидных покрытий приведен в таблице.

Кристаллическая структура покрытий была исследована методом рентгенофазового анализа, используя дифрактометр Rigaku Ultima IV. Размер кристаллов рассчитывался по формуле Дебая–Шерера.

Термическая эволюция материалов покрытий исследовалась методами дифференциального термического анализа и термогравиметрии на приборе STA 449F1 Jupiter (Nietzsche). Скорость нагрева образцов в этих экспериментах составляла 5 K/min.

Спектры поглощения образцов были измерены в диапазоне 250–800 nm, используя спектрофотометр

Химический состав пленкообразующих растворов и оксидных покрyтий

№	Компоненты пленкообразующих растворов, wt.%					Компоненты оксидных покрyтий, wt.%	
	Zn(NO ₃) ₂	SnCl ₂	PVP	H ₂ O	Пропанол-2	ZnO	SnO ₂
1	2.38	0	2.38	47.62	47.62	100	0
2	1.55	0.03	1.55	65.17	31.70	95.3	4.7
3	1.51	0.08	1.55	65.16	31.70	88.7	11.3
4	1.47	0.10	1.55	65.18	31.70	84.6	15.4
5	1.41	0.16	1.55	65.18	31.70	78.9	21.1

Shimadzu UV-3600. Для измерения спектров фотолюминесценции в ближнем УФ и видимом спектральных диапазонах применялся люминесцентный спектрометр Perkin-Elmer LS 50B. Измерения люминесцентных свойств проводились при комнатной температуре.

Спектры фотолюминесценции в ближней ИК области спектра измерялись при возбуждении излучением светодиода HPR40E-50UV ($\lambda_{ex} = 370$ nm), используя спектрометр (SOLAR Laser Systems, Республика Беларусь).

Фоторазложение различных органических красителей часто используется для оценки фотокаталитических свойств материалов. В настоящей работе для оценки фотокаталитических свойств полученных покрyтий ZnO–SnO₂ было изучено их влияние на кинетику фотолиза диазокрасителя Chicago Sky Blue B (CSB) (Sigma Aldrich) в водном растворе. Этот краситель уже использовался ранее для изучения фотокаталитических свойств различных материалов [52–55]. В [56] были подробно описаны структура и спектральные свойства этого красителя. В настоящей работе был использован водный раствор красителя ($5 \cdot 10^{-6}$ M), изготовленный растворением навески материала в дистиллированной воде.

Использованная в настоящей работе методика измерений фотокаталитических свойств покрyтий была аналогична методике, описанной ранее в [29]. Небольшие стеклянные пластинки (без покрyтий и с покрyтиями), имеющие площадь поверхности 2 см² и толщину 0.2 mm, погружались в кварцевую кювету и заливались раствором красителя. Затем кювета с образцами подвергалась УФ облучению, используя ртутную лампу высокого давления ДРТ-250 (Россия). Плотность энергии светового излучения составляла 0.25 W/cm². Кинетика процесса разложения красителя исследовалась путем периодического измерения спектральных свойств облучаемого раствора красителя.

3. Результаты и обсуждения

Результаты исследований методами дифференциального термического анализа и термогравиметрии эволюции композиционных покрyтий PVP–Zn(NO₃)₂–SnCl₂ в процессе их термообработки приведены на рис. 1. Видно,

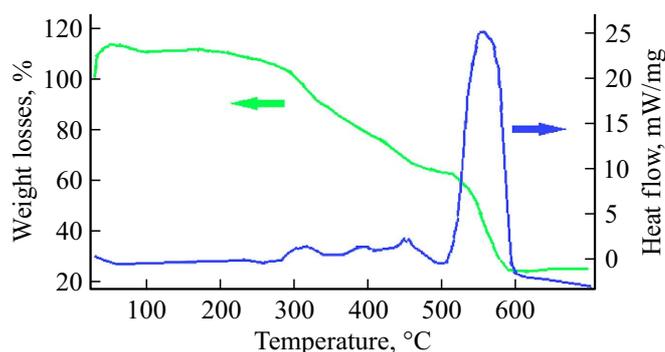


Рис. 1. Ход термической эволюции композиционного материала PVP–Zn(NO₃)₂–SnCl₂ по данным дифференциальной сканирующей калориметрии.

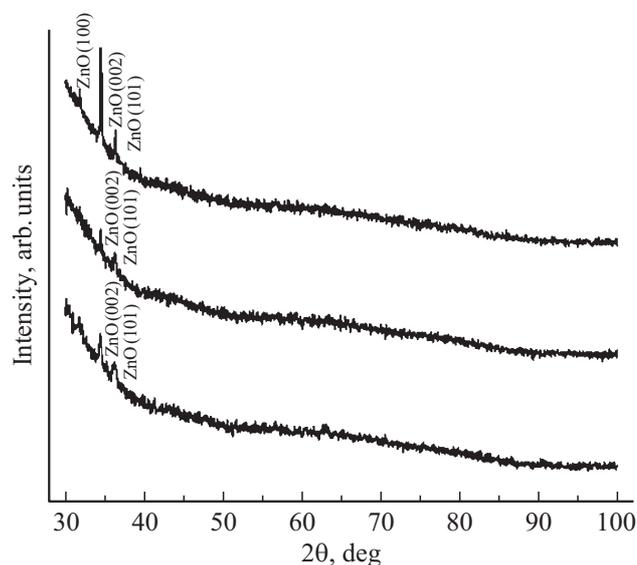


Рис. 2. Данные рентгенофазового анализа покрyтий ZnO, ZnO–SnO₂ с 100, 88.7, 78.9 wt.% ZnO (сверху вниз). Размер кристаллов ZnO соответственно 141, 43, 25 nm.

что в процессе нагрева этого композиционного материала наблюдаются термические эффекты и потеря его веса. Согласно данным, приведенным в [57,58], небольшие экзотермические эффекты и соответствующая потеря веса материала, наблюдаемые в диапазоне температур

300–500°C, связаны с процессами разложения органического полимера.

Более интенсивный экзотермический пик и потери веса, наблюдаемые при более высоких температурах (500–600°C), связаны с разложением нитрата цинка, окисления хлорида олова и образованием оксидных нанокристаллов. Формирование оксидного покрытия заканчивается при температурах $T \geq 550^\circ\text{C}$.

Рентгенофазовый анализ покрытий показал наличие нанокристаллов ZnO в их структуре (рис. 2). Наблюдаемые пики соответствуют гексагональной структуре вюрцита, характерной для кристаллов ZnO (JCPDS Powder Diffraction File 01-075-6445). Наибольшую интенсивность на дифрактограммах имеет пик, соответствующий плоскости (002). Это говорит о том, что в полученных оксидных покрытиях ось с гексагональных кристаллов ZnO является направлением их преимущественного роста. Это явление неоднократно наблюдалось ранее в тонких ZnO-покрытиях, сформированных различными методами [36,59–63].

Сравнение рентгенофазового анализа покрытий ZnO и ZnO–SnO₂ (рис. 2) показывает, что относительная интенсивность пика (002) особенно велика в покрытии ZnO без добавок SnO₂. По мнению авторов [37,41], наблюдаемая ориентация кристаллов ZnO вдоль их оси с связана с тем, что при такой ориентации кристаллов вследствие высокой плотности атомов внутренние напряжения в покрытиях минимальны. Введение SnO₂ в состав покрытий ZnO уменьшает относительную интенсивность (002) пика. Отсутствие в дифрактограммах

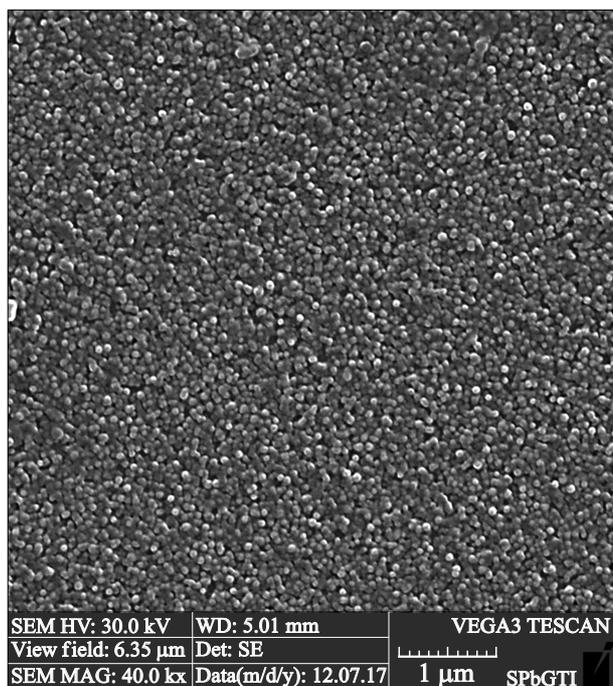


Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок поверхности тонкого покрытия (88.7 wt.% ZnO; 11.3 wt.% SnO₂), изготовленного полимерно-солевым методом.

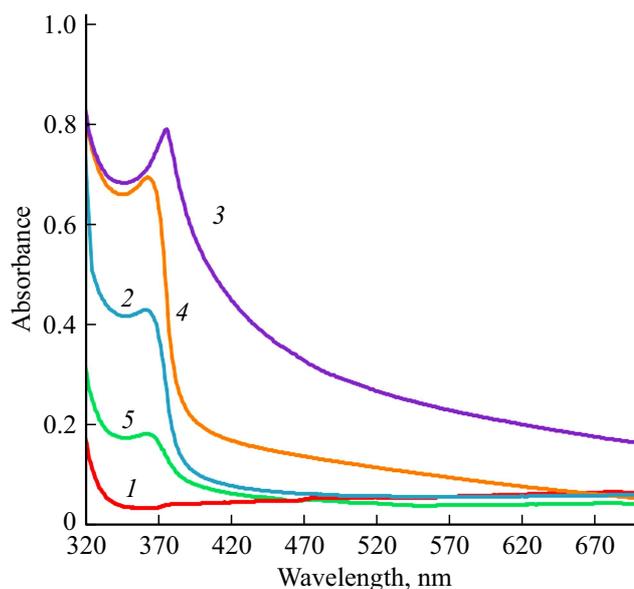


Рис. 4. Спектры поглощения образцов стекол с ZnO–SnO₂; номера кривых 1–5 соответствуют номерам составов покрытий 1–5 в таблице.

каких-либо пиков кристаллов SnO₂ связано с тем, что эти кристаллы очень малы или частицы SnO₂ аморфны.

Расчеты размеров кристаллов показали, что все полученные покрытия состоят из маленьких наночастиц, и размеры этих частиц уменьшаются при увеличении содержания в покрытиях SnO₂. Последнее объясняется взаимным влиянием наночастиц ZnO и SnO₂, которые препятствуют росту друг друга. Аналогичный эффект взаимного подавления роста различных оксидных нанокристаллов проявлялся при введении добавок CeO₂, Y₂O₃ и SnO₂ в ZnO-содержащие материалы и был описан ранее в [18,21,23,37].

На рис. 3 приведен электронно-микроскопический снимок поверхности покрытия ZnO–SnO₂ состава 5 по таблице. Видно, что покрытие состоит из маленьких (менее 100 nm) тесно упакованных частиц полностью покрывающих поверхность стекла. Наблюдаемая морфология покрытий согласуется с данными рентгенофазового анализа. Следует также отметить, что, как видно из рисунка, частицы характеризуются высокой однородностью по размеру.

Полученные оксидные покрытия демонстрируют высокую прозрачность в ближней УФ и видимой областях спектра. Спектры поглощения образцов стекол с покрытиями ZnO–SnO₂ приведены на рис. 4. В спектрах наблюдается экситонная полоса поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 370 \text{ nm}$, характерная для оксида цинка [64]. Увеличение содержания SnO₂ в материале покрытия до 11.3 wt.% приводит к существенному росту поглощения в УФ области спектра, при этом дальнейшее увеличение содержания SnO₂ ведет к уменьшению поглощения в этой спектральной области. Такой немонотонный харак-

тер влияния добавок на спектральные свойства материалов на основе оксида цинка наблюдался ранее при введении Sn [38,40] и Mn [65]. Механизмы, определяющие такой характер изменений спектральных свойств в этих материалах, нуждаются в дополнительных исследованиях.

Известно [42], что материал ZnO–SnO₂ демонстрирует фотолюминесценцию в спектральном диапазоне $\lambda = 400–470$ nm. Форма полосы люминесценции и положение ее максимума зависят как химического состава материала, так и метода его получения.

В наших ZnO–SnO₂-покрытиях фотолюминесценция в синей части спектра была слабой и отчетливо наблюдалась лишь в покрытии, полученном из раствора 5 и

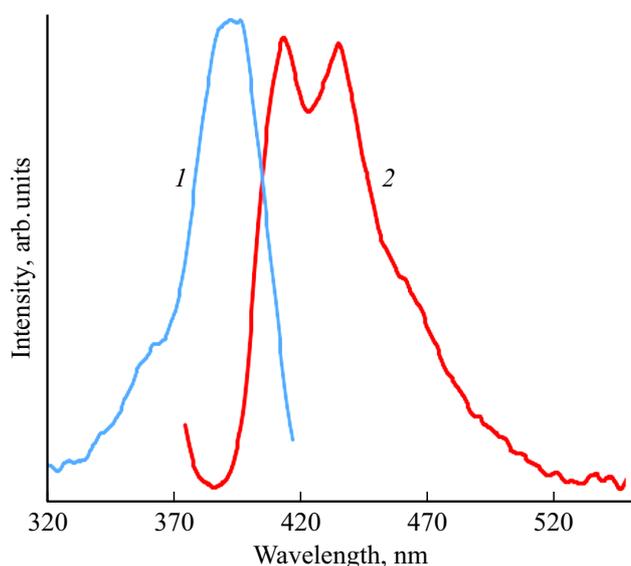


Рис. 5. Спектр возбуждения фотолюминесценции (1) и спектр фотолюминесценции (2) покрытия 5 (таблица) в ближней УФ и видимой областях спектра.

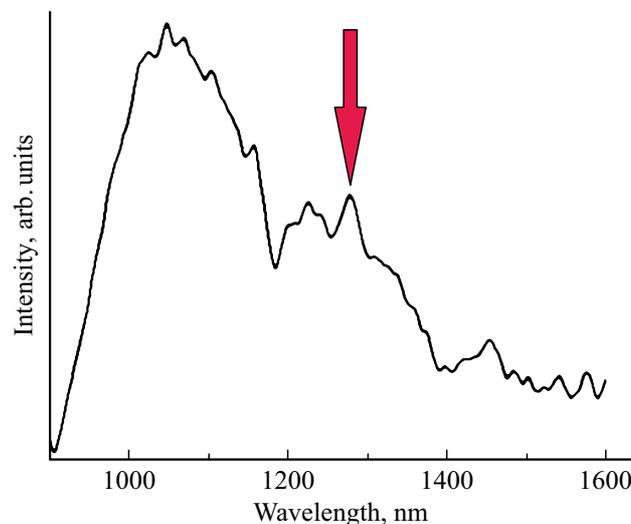


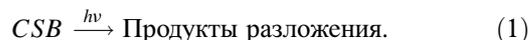
Рис. 6. Спектр фотолюминесценции покрытия состава 5 (таблица) в ближней ИК области спектра при возбуждении на длине волны 370 nm.

содержащем существенную концентрацию оксида олова. Рис. 5 демонстрирует спектр фотолюминесценции этого покрытия. Широкая полоса фотолюминесценции с двумя максимумами наблюдалась в спектральном диапазоне 400–470 nm. Аналогичная полоса фотолюминесценции наблюдалась в нанокристаллах SnO₂, полученных гидротермальным методом [66]. В [66,67] было показано, что эта полоса фотолюминесценции связана с кислородными вакансиями различного типа, находящимися вблизи поверхности наночастиц SnO₂.

Спектры фотолюминесценции ($\lambda_{ex} = 370$ nm) в ближней ИК области спектра стеклянного образца с покрытием 5 приведен на рис. 6. В обоих спектрах наблюдается полоса фотолюминесценции ($\lambda_{max} = 1270$ nm), характерная для синглетного кислорода и соответствующая электронному переходу $^1\Delta_g - ^3\Sigma_g$ [5,68]. На рисунке эта полоса люминесценции отмечена стрелкой. Наблюдаемые относительно низкие интенсивности этой полосы определяются малой толщиной покрытий. Тем не менее, наблюдаемая способность синтезированных покрытий генерировать синглетный кислород под действием УФ света является важной для фотохимических процессов с участием этих покрытий.

Рис. 7 показывает влияние УФ облучения на спектры поглощения красителя в присутствии стеклянной пластинки без покрытия (а) и в присутствии пластинки с покрытием ZnO–SnO₂, полученном из раствора 3 (таблица) (б). Видно, что интенсивность широкой и интенсивной полосы поглощения красителя в видимой части спектра уменьшается в обоих растворах при их УФ облучении, что свидетельствует о разложении красителя. Однако скорость этого процесса существенно выше в растворе, в котором присутствует пластинка с покрытием ZnO–SnO₂.

Фоторазложение красителя включает поглощение его молекулами УФ излучения, их распад и образование продуктов фоторазложения:



Кинетические зависимости разложения красителя представлены на рис. 8. Видно, что разложение в присутствии покрытия ZnO–SnO₂ протекает значительно быстрее. Для анализа кинетики фотокаталитического разложения веществ часто используется кинетическое уравнение, описывающее фотохимическую реакцию первого порядка [31,32,53]:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = kt, \quad (2)$$

где C_0 и C_t — начальная и текущая концентрации красителя соответственно; k — константа скорости фотохимической реакции (min^{-1}) и t — время облучения (min). При использовании этого уравнения подразумевается, что продукты разложения красителя не поглощают внешнее световое излучение и его интенсивность считается постоянной.

Некоторая часть светового излучения поглощается покрытием ZnO–SnO₂ и может сопровождаться генерацией химически активных форм кислорода (рис. 6) и данные, приведенные в [46,59]. Поэтому разложение красителя в присутствии покрытия ZnO–SnO₂ протекает, как минимум, посредством двух различных механизмов: 1) прямое фоторазложение красителя в соответствии с фотохимической реакцией (1), и 2) окисление красителя химически активными формами кислорода, которое может условно выражено в следующем виде:



Поэтому в присутствии фотокаталитического материала общая скорость разложения красителя представляет собой сумму скоростей прямого фоторазложения по реакции (1) и окисления активными формами кислорода по реакции (3).

На рис. 8 представлены зависимости $\ln(C_0/C_t) = f(t)$, построенные на основе экспериментальных данных

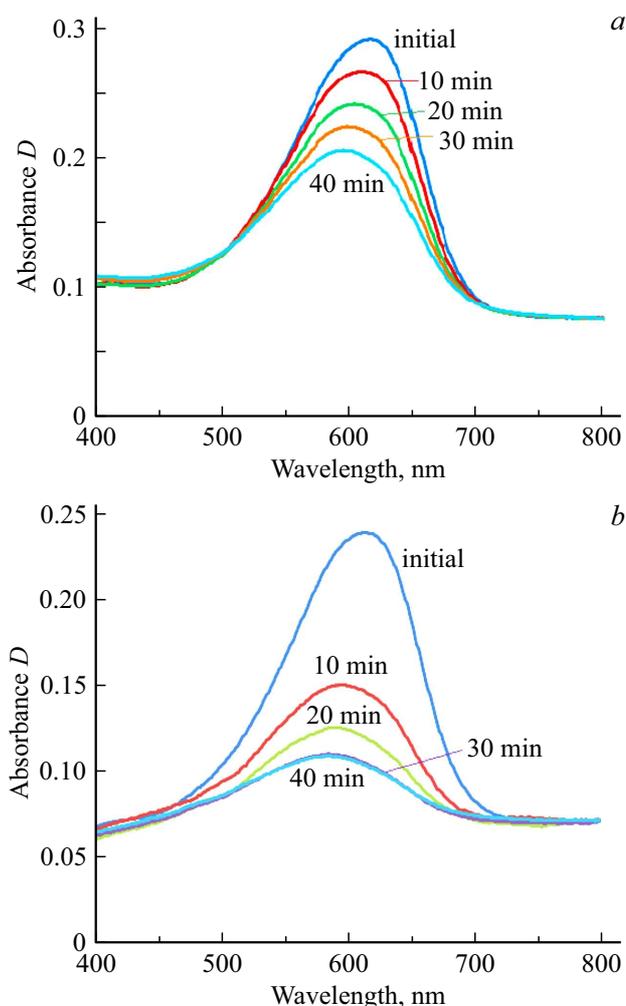


Рис. 7. Спектры поглощения растворов CSB в присутствии маленьких стеклянных пластинок без покрытия (а) и с покрытием ZnO–SnO₂, изготовленным из раствора состава 3 (таблица) (б) до облучения (initial) и после УФ облучения в течение 10, 20, 30, 40 min.

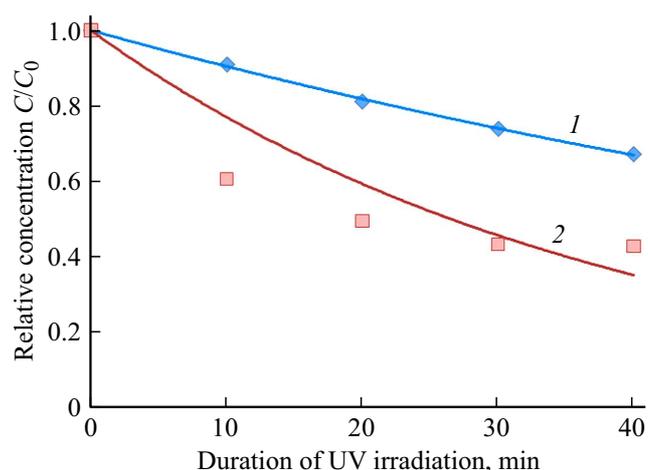


Рис. 8. Кинетические зависимости фоторазложения CSB в водном растворе в присутствии стеклянных пластинок без покрытия (1) и с покрытием состава 3 по таблице (2). Кривые описываются выражениями $y = e^{-0.01t}$ (1) и $y = e^{-0.026t}$ (2).

(рис. 7, а и б). Приведенные данные показывают, что в присутствии ZnO–SnO₂ процесс разложения красителя протекает более чем в два раза быстрее. Применение нами уравнения (2) для описания кинетики разложения красителя в присутствии фотоактивного оксидного покрытия является только формальным и имело цель только отчетливо показать различие в скоростях процессов.

Сравнение наблюдаемых скоростей разложения красителя с литературными данными является важным для оценки фотокаталитической активности полученных покрытий ZnO–SnO₂. Ясно, однако, что наблюдаемая в эксперименте скорость фотохимического процесса зависит от условий его проведения, таких как тип и концентрация органического красителя, тип и концентрация фотокатализатора, интенсивность и спектральный состав внешнего светового излучения и других факторов. Поэтому сопоставление экспериментально измеренных значений скорости фотохимических процессов с известными литературными данными может носить только оценочный характер.

Разложение 50% молекул красителя происходит при УФ облучении в присутствии полученного покрытия ZnO–SnO₂ в течение 20–30 min (рис. 8). Такая скорость фотохимического процесса несколько выше, чем наблюдается в присутствии других фотокаталитических материалов (наночастицы ZnO и TiO₂ в полимерной матрице) [69,70], нанокмозиты ZnO–MoS₂ [71], ZnO–SnO₂-материалы [30]). Наблюдаемая скорость фоторазложения CSB сравнима со скоростью разложения красителя Rhodamine 6B в присутствии наноструктур ZnO и ZnO–SnO₂, имеющих форму полых сфер [32]. Ясно, что эти сравнительные данные могут быть связаны с некоторыми различиями в методиках экспериментов. Тем не менее, полученные нами экспериментальные данные показывают, что полученные нами покрытия

ZnO–SnO₂ значительно ускоряют фоторазложение органического красителя в растворе.

4. Выводы

Покрyтия ZnO–SnO₂, полученные полимерно-солевым методом, состоят из маленьких, ориентированных и тесно упакованных оксидных кристаллов. По данным рентгенофазового и электронно-микроскопического анализов оксидные нанокристаллы имеют размер менее 100 nm и полностью покрывают поверхность стекла. Полученные покрyтия характеризуются высокой прозрачностью в видимом спектральном диапазоне и обладают высокими фотокаталитическими свойствами и демонстрируют способность генерировать синглетный кислород под действием внешнего УФ излучения. Технологически простой полимерно-солевой метод обеспечивает получение однородных и прозрачных фотокаталитических покрyтий ZnO–SnO₂ на стеклах.

Работа частично поддержана грантом Министерства науки и высшего образования РФ (проект 16.1651.2017/4.6).

Список литературы

- [1] Zhang H., Hu C. // *Catalysis Commun.* 2011. V. 14. N 1. P. 32.
- [2] Chatterjee D., Dasgupta S. // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2005. V. 6. N 2. P. 186.
- [3] Jaškova V., Hochmannova L., Vytřasová J. // *Int. J. Photoenergy*, Article ID 795060. 2013. 6 pages. doi 10.1155/2013/795060
- [4] Chiu W.S., Khiew P.S., Cloke M., Isa D., Tan T.K., Radiman S., Abd-Shukor R., Hamid M.A.Abd., Huang N.M., Lim H.N., Chia C.H. // *Chem. Engineering J.* 2010. V. 158. P. 345.
- [5] Toshihiro D., Yoshio N. // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. P. 4420.
- [6] Wang Yongqian, Jiang Tingting, Meng Dawei, Yang Jun, Li Yinchang, Ma Qun, Han Jun // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 317. P. 414.
- [7] Yang Xiande, Wang Zhengshi, Lv Xiangzhou, Wang Yongqian, Jia Hanxiang // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2016. V. 329. P. 175.
- [8] Zhang Ying, Zhou Jiabin, Cai Weiquan, Zhou Jun, Li Zhen // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 430. P. 549.
- [9] Yu Weilai, Zhang Jinfeng, Peng Tianyan // *Appl. Catalysis B: Environ.* 2016. V. 181. P. 220.
- [10] Lin Feng, Cojocar B., Chou Chia-Ling, Cadigan C.A., Ji Yazhou, Nordlund D., Weng Tsu-Chien, Zheng Zhifeng, Părvulescu V.I., Richards R.M. // *ChemCatChem.* 2013. V. 5. N 12. P. 3841.
- [11] Wang Sheng, Kuang Panyong, Cheng Bei, Yu Jiaguo, Jiang Chuanjia // *J. Alloys and Compounds.* 2018. V. 741. P. 622.
- [12] Wang Yongqian, Ma Qun, Jia Hanxiang, Wang Zhengshu // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. N 9. P. 10751.
- [13] Волкова Н.А., Евстропьев С.К., Истомина О.В., Колобкова Е.В. // *Опт. и спектр.* 2018. Т. 124. N 4 С. 472. Volkova N.A., Evstropiev S.K., Istomina O.V., Kolobkova E.V. // *Opt. Spectrosc.* 2018. V. 124. N 4. P. 489.
- [14] Vela N., Calín M., Yáñez-Gascón M.J., Garrido I., Pérez-Lucas G., Fenoll J., Navarro S. // *Chemosphere.* 2018. V. 212. P. 95.
- [15] Vela N., Calín M., Yáñez-Gascón M.J., Garrido I., Pérez-Lucas G., Fenoll J., Navarro S. // *Environ. Sci. Pollution Res.* 2018. doi 10/1007/s11356-018-1716-9
- [16] Evstropiev S.K., Vasilyev V.N., Nikonorov N.V., Kolobkova E.V., Volkova N.A., Boltenkov I.A. // *Chem. Engineering and Processing: Process Intensification.* 2018. V. 134. P. 45. doi 10.1016/j.cep.2018.10.020
- [17] Vuppala V., Motappa M.G., Venkata S.S., Sadashi-vaiah P.H. // *Europ. J. Chem.* 2012. V. 3. P. 191.
- [18] Evstropiev S.K., Karavaeva A.V., Dukelskii K.V., Kiselev V.M., Evstropiev K.S., Nikonorov N.V., Kolobkova E.V. // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. P. 14504.
- [19] Rajendran S., Khan M.M., Gracia F., Qin J., Gupta V.K., Arumainathan S. // *Sci. Reports.* 2016. V. 6. Article number: 31641.
- [20] Tennakone K., Bandara J. // *Appl. Catalysis A: General.* 2001. V. 208. N 1–2. P. 335.
- [21] Evstropiev S.K., Karavaeva A.V., Dukelskii K.V., Evstropiev K.S., Nikonorov N.V., Kolobkova E.V. // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. N 8. P. 9091.
- [22] Pascariu P., Airinei A., Olaru N., Olaru L., Nica V. // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. N 6. P. 6775.
- [23] Hamrouni A., Moussa N., Parrino F., Di Paola A., Houas A., Palmisano L. // *J. Molec. Catalysis A: Chem.* 2014. V. 390. P. 133.
- [24] Lamba R., Umar A., Mehta S.K., Kansal S.K. // *J. Alloys Comp.* 2015. V. 653. P. 327.
- [25] Lamba R., Umar A., Mehta S.K., Kansal S.K. // *Talanta.* 2015. V. 131. P. 490.
- [26] Wang C., Wang X., Xu B.-Q., Zhao J., Mai B., Peng P., Sheng G., Fu J // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2004. V. 168. N 1–2. P. 47.
- [27] Faisal M., Ibrahim A.A., Harraz F.A., Bouzid H., Al-Assiri M.S., Ismail A.A. // *J. Molec. Catalysis A: Chem.* 2015. V. 397. P. 19.
- [28] Kuzhalosai V., Subash B., Senthilraja A., Dhathshanamurthi P., Shanthy M. // *Spectrochim. Acta A: Molec. Biomolec. Spectr.* 2013. V. 115. P. 876.
- [29] Torres Martínez D.Y., Castanedo Pérez R., Torres Delgado G., Zelaya Ángel O. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2012. V. 235. P. 49.
- [30] Uddin Md.T., Nicolas Y., Oliver C., Toupance T., Servant L., Müller M.M., Kleebe H.-J., Ziegler J., Jaegermann W. // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. N 14. P. 7764.
- [31] Zhu L., Hong M., Ho G.W. // *Sci. Reports.* 2015. V. 5. Article number: 11609. doi 10.1038/srep11609
- [32] Jin C., Ge C., Jian Z., Wei Y. // *Nanoscale Res. Lett.* 2016. V. 11. P. 526. doi 10.1186/s11671-016-1740-y
- [33] Ali W., Ullah H., Zada A., Alamgir M.K., Muhammad W., Ahmad M.J., Nadman A. // *Mater. Chem. Phys.* 2018. V. 213. P. 259.
- [34] Lin J., Luo Z., Liu J., Li P. // *Mater. Sci. Semicond. Processing.* 2018. V. 87. P. 24.
- [35] Enoki H., Nakayama T., Echigoya J. // *Phys. Stat. Sol. A.* 1992. V. 129. N 1. P. 181.

- [36] Manoharan C., Pavithra G., Dhanapandian S., Dhamodaran P., Shanthi B. // *Spectrochim Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2015. V. 141. P. 292.
- [37] Manoharan C., Pavithra G., Dhanapandian S., Dhamodaran P. // *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2015. V. 149. P. 793.
- [38] Kumar M., Bhatt V., Abhyankar A.C., Kim J., Kumar A., Jun J.-H. // *Sensors and Actuators A: Phys.* 2018. V. 270. P. 118.
- [39] Tharsika T., Haseeb A.S.M.A., Sabri M.F.M. // *Thin Solid Films.* 2014. V. 558. P. 283.
- [40] Acharya A.D., Moghe S., Panda R., Srivastava S.B., Gangrade M., Shripathi T., Phase D.M., Ganesan V. // *J. Molec. Structure.* 2012. V. 1022. P. 8.
- [41] Jayakrishnan R., Mohanachandran K., Sreekumar R., Sudha Kartha C., Vijayakumar K.P. // *Mater. Sci. in Semicond. Process.* 2013. V. 16. N 2. P. 326.
- [42] Çetinörgü E., Goldsmith S., Boxman R.L. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2006. V. 39. N 9. P. 1878.
- [43] Sinha S.K., Rakshit T., Ray S.K., Manna I. // *Appl. Surf. Sci.* 2012. V. 257. N 1. P. 10551.
- [44] Ali W., Ullah H., Zada A., Alamgir M.K., Muhammad W., Ahmad M.J., Nadhman A. // *Mater. Chem. Phys.* 2018. V. 213. P. 259.
- [45] Lin J., Luo Z., Liu J., Li P. // *Mater. Sci. in Semiconductor Processing.* 2018. V. 87. P. 24.
- [46] Li Y., Zhang W., Niu J., Chen Y. // *ACS Nano.* 2012. V. 6. P. 5164.
- [47] Gaya U.I., Abdullah A.H. // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2008. V. 9. P. 1.
- [48] Qi K., Cheng B., Yu J., Ho W. // *J. Alloys Compounds.* 2017. V. 727. P. 792.
- [49] Applerot G., Lellouche J., Perkas N., Nitzan Y., Gedanken A., Banin E. // *RSC Adv.* 2012. V. 2. P. 2314.
- [50] Sawai J., Kojima H., Igarashi H., Hashimoto A., Shoji S., Sawaki T., Hakoda A., Kawada E., Kokugan T., Shimizu M. // *World J. Microbiol. Biotechn.* 2000. V. 16. P. 187.
- [51] Evstropiev S.K., Gatchin Yu.A., Evstropiev K.S., Romanova E.B. // *Opt. Engineering.* 2016. V. 55. 047108.
- [52] El-Bahy Z.M., Ismail A.A., Mohamed R.M. // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 165. P. 138.
- [53] Boltentkov I.S., Kolobkova E.V., Evstropiev S.K. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2018. V. 367. P. 458. doi 10.106/j.photochem.2018.09.016
- [54] Othman I., Tabet M., Farag A. // *J. Int. Environ. Appl. and Sci.* 2012. V. 7. N 3. P. 661.
- [55] Mohamed G.R.M., Mkhaliid I.A., Al-Thabaiti S.A., Mohamed M. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2013. V. 13. N 7. P. 4975.
- [56] Abbott L.C., Batchelor S.N., Oakes J., Lindsay Smith J.R., Moore J.N. // *J. Phys. Chem. B.* 2004. V. 108. P. 13786.
- [57] Ketzial J.J., Nesaraj A.S. // *J. Ceram. Process. Res.* 2011. V. 12. N 1. P. 74.
- [58] Osuntokun J., Ajibade P.A. // *J. Nanomater.* 2016. V. 2016. Article ID 3296071. 14 p.
- [59] Schuler T., Aegerter M.A. // *Thin Solid Films.* 1999. V. 351. P. 125.
- [60] Heshmat M., Abdizadeh H., Golobostanfard M.R. // *Procedia Mater. Sci.* 2015. V. 11. P. 486.
- [61] Makuku O., Mbaïwa F., Sathiaraj T.S. // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. N 13. P. 14581.
- [62] Znaidi L., Touam T., Vrel D., Souded N., Yahia S.B., Brinza O., Fischer A., Boudrioua A. // *Coatings.* 2013. V. 3. P. 126. doi 10.3390/coatings3030126
- [63] Larcheri S., Armellini C., Rocca F., Kuzmin A., Kalendarev P., Dalbo G., Graziola R., Purans J., Pailharey D., Jandard F. // *Superlatt. Microstruct.* 2006. V. 39. P. 267.
- [64] Guo L., Yang S., Yang C., Yu P., Wang J., Ge W., Wong G.K.L. // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 76. P. 2901.
- [65] Ullah R., Dutta J. // *J. Hazard. Mater.* 2008. V. 156. P. 194.
- [66] Liu L.Z., Wu X.L., Xu J.Q., Li T.H., Shen J.C., Chu P.K. // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. 121903.
- [67] Gu F., Wang S.F., Song C.F., Lü M.K., Qi Y.X., Zhou G.J., Yuan D.R. // *Chem. Phys. Lett.* 2003. V. 372. N 3–4. P. 451.
- [68] Krasnovsky A.A., Ambartzumian R.V. // *Chem. Phys. Lett.* 2004. V. 400. P. 531.
- [69] Bora T., Sathe P., Laxman K., Dobretsov S., Dutta J. // *Catalysis Today.* 2017. V. 284. P. 1.
- [70] Teixeira S., Martins P.M., Lanceros-Méndez S., Kühn K., Cuniberti G. // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 384. P. 497.
- [71] Tian Q., Wu W., Yang S., Liu J., Yao W., Ren F., Jiang C. // *Nanoscale Res. Lett.* 2017. V. 12. P. 221. doi 10.1186/s 11671-017-2005-0