

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.873+546.284+541.145

ПОЛУЧЕНИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ГЕТЕРОСТРУКТУР  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{SiO}_5$

© 2021 г. О. Д. Арефьева<sup>a, b, \*</sup>, М. С. Васильева<sup>a, b</sup>, И. В. Лукьянчук<sup>b</sup>,  
Е. С. Сединкина<sup>a</sup>, Л. А. Земнухова<sup>b</sup>, А. И. Писарцева<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова, 8, Владивосток, 690090 Россия  
<sup>b</sup>Институт химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

\*e-mail: arefeva.od@dvfu.ru

Поступила в редакцию 14.12.2020 г.

После доработки 30.12.2020 г.

Принята к публикации 05.01.2021 г.

Механическим перемешиванием смеси безводного нитрата висмута и биогенного кремнезема из рисовой шелухи ( $\text{BiSi-X}$ ,  $X = 1\text{--}50\% \text{SiO}_2$ ) с последующим прокаливанием при  $600^\circ\text{C}$  получены оксидные гетероструктурные фотокатализаторы  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ . Представлена характеристика материалов методами ИК- и электронной спектроскопии, рентгенофазового и рентгенофлюоресцентного анализов. Определено влияние содержания кремнезема на морфологию образцов. Точка нулевого заряда данных материалов находится в диапазоне от 7.20 ( $\text{BiSi-1}$ ) до 8.64 ( $\text{BiSi-50}$ ). Изучена фотокаталитическая активность образцов в реакции деградации метилового оранжевого в условиях ультрафиолетового и солнечного облучения. Показано, что степень разложения метилового оранжевого при солнечном облучении составляет 27% и не зависит от состава образцов. Установлен диапазон содержания  $\text{SiO}_2$  (23–39%) в образцах фотокатализаторов, при котором степень разложения метилового оранжевого в условиях УФ-облучения составляет 78–87%.

**Ключевые слова:** оксид висмута, силикат висмута, кремнезем, гетероструктурные катализаторы, фотокатализ

**DOI:** 10.31857/S0044457X21060039

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день гетерогенный фотокатализ привлекает внимание исследователей в связи с возможностью его использования при разложении загрязняющих веществ в воде [1, 2]. В настоящее время активно исследуются различные полупроводниковые фотокатализаторы, в том числе на основе оксидов висмута(III) [1–8]. По фотокаталитической активности модификации  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  можно расположить в следующий ряд:  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3 > \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 > \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Наиболее высокая фотокаталитическая активность  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  связана с его меньшей запрещенной зоной, однако  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  является метастабильным и неустойчивым при нормальной температуре [9]. Для улучшения стабильности и активности фотокатализаторов на основе оксида висмута интерес могут представлять смешанные оксиды, например,  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  [10–13] и гетероструктуры  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  [14]. В настоящее время предложены различные методы получения данных соединений [15]: гидротермальный [12, 13, 16], сольватермический [17, 18], золь–гель [19], темплатный [10, 11, 20]. Вышеперечисленные методы получения фотокатализаторов на ос-

нове оксида висмута(III) осуществляют в водных растворах или органических растворителях. Но более соответствуют принципам зеленой химии методы без использования растворителей, например, механохимический синтез [21] или механическое перемешивание [14].

Для получения фотокатализаторов на основе смешанных оксидов висмута и кремния в качестве источника кремнезема перспективно использовать отходы производства риса – рисовую шелуху и солому. Биогенный аморфный диоксид кремния, получаемый из рисовой шелухи, характеризуется высокой удельной поверхностью [22], химической стойкостью и отсутствием токсичности.

Цель настоящей работы состояла в получении экологически приемлемым методом механического перемешивания смеси безводного нитрата висмута и биогенного кремнезема из рисовой шелухи гетероструктурных фотокатализаторов  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ , исследовании их состава, строения и фотокаталитической активности в реакции деградации метилового оранжевого при возбуждении ультрафиолетовым и солнечным светом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы.** Для приготовления фотокатализаторов на основе смешанных оксидов висмута и кремния использовали  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (ч. д. а.); для исследования фотокаталитической активности — раствор метилового оранжевого, приготовленный из реактива квалификации “ч. д. а.”.

**Методика синтеза фотокатализаторов.** В настоящей работе из смеси безводного нитрата висмута и биогенного кремнезема из рисовой шелухи было получено девять образцов фотокатализаторов с массовым содержанием  $\text{SiO}_2$  от 1 до 50% ( $\text{BiSi-X}$ ,  $X = 1-50\% \text{SiO}_2$ ) и  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  по методике, предложенной в [14].

Образцы аморфного диоксида кремния получали из шелухи риса сорта “Долинный”, созданного в ФГБНУ “ФНЦ агробιοтехнологий Дальнего Востока им. А.К. Чайки” (Приморский край, п. Тимирязевский), гидролизом сырья 1 М раствором гидроксида натрия с последующим осаждением кремнезема концентрированным раствором соляной кислоты до pH 5–6 [23]. Далее аморфный диоксид кремния подвергали очистке согласно [24].

Реактив  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  был высушен при температуре 60°C в течение 2 ч для получения порошка  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  без кристаллизационной воды.

Очищенный кремнезем и  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  помещали в агатовую ступку, перемешивали и измельчали в течение 15 мин. Полученную смесь нагревали в муфельной печи (WiseTherm, Южная Корея) до 600°C в течение 2.5 ч и выдерживали при данной температуре 4 ч [14].

Образцы обозначали в зависимости от массовой доли оксида кремния в смеси  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{SiO}_2$ , т.е. образцы, в которых массовая доля  $\text{SiO}_2$  составляла 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30 и 50%, были обозначены как  $\text{BiSi-1}$ ,  $\text{BiSi-3}$ ,  $\text{BiSi-5}$ ,  $\text{BiSi-10}$ ,  $\text{BiSi-15}$ ,  $\text{BiSi-20}$ ,  $\text{BiSi-25}$ ,  $\text{BiSi-30}$ ,  $\text{BiSi-50}$  соответственно. Для сравнения при 600°C из  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  был получен образец  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

**Методы исследования образцов.** Элементный анализ образцов фотокатализаторов был выполнен с помощью метода энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре EDX 800 HS (Shimadzu, Япония).

Для определения функциональных групп в исследуемых образцах были записаны ИК-спектры поглощения в области 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  в бромиде калия на Фурье-спектрометре Vertex 70 (Bruker, Германия).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия).

Удельную поверхность образцов определяли по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) с

помощью анализатора удельной поверхности “Сорбтометр М” (ЗАО “Катакон”, Новосибирск) с использованием азота в качестве адсорбата. Предварительно для удаления адсорбированных молекул воды и кислорода проводили термотренировку образцов в потоке азота при температуре 150°C в течение 60 мин.

Морфологию и элементный состав поверхности катализаторов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) высокого разрешения S5500 (Hitachi, Япония), оснащенного приставкой для энергодисперсионного рентгено-спектрального анализа (Thermo Scientific, США).

Точку нулевого заряда устанавливали по следующей методике. В потенциометрическую ячейку вносили 25 мл раствора дистиллированной воды и при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой через определенные промежутки времени (5–10 мин) последовательно добавляли малыми порциями (по 0.05 г) исследуемый образец фотокатализатора  $\text{BiSi-X}$ , где  $X = 1-50\% \text{SiO}_2$ , до достижения неизменяемых значений потенциала стеклянного электрода. Для сравнения были изучены оксид висмута(III) и диоксид кремния.

**Методика фотокаталитической деградации метилового оранжевого (МО).** Фотокаталитические свойства полученных образцов оценивали на примере реакции деградации метилового оранжевого (pH 6.8) в УФ-области спектра и при облучении солнечным светом. Концентрация МО в обоих случаях составляла 10 мг/л. В качестве фотокатализаторов использовали образцы  $\text{BiSi-X}$ , где  $X = 1-50\% \text{SiO}_2$ . Контрольными образцами служили индивидуальные оксиды  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  (биогенный кремнезем). Загрузку катализатора определяли из расчета 1 г катализатора на 1 л раствора МО.

Фотокаталитическое разложение в УФ-области проводили в кварцевой ячейке объемом 100 мл, в которую помещали 50 мл раствора МО (10 мг/л) и 0.05 г катализатора. Источником облучения служила УФ-лампа 100P/F (максимум излучения при  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ). Раствор облучали при постоянном перемешивании на магнитной мешалке (625 об/мин) в течение 3 ч.

При облучении солнечным светом раствор метилового оранжевого (35 мл) и 0.035 г порошкового катализатора помещали в чашку Петри. Процесс проводили при постоянном перемешивании на магнитной мешалке (625 об/мин) в течение 3 ч в одинаковых условиях: в солнечные дни между 9 и 13 ч в октябре–декабре. Температура окружающей среды составляла ~25°C.

В обоих случаях параллельно проводили контрольные эксперименты с раствором МО без катализатора.

Оптическую плотность раствора МО определяли фотоколориметрическим методом на спектрофотометре UNICO-1201 (United Products & Instruments Inc., США) при длине волны 460 нм. Степень разложения МО ( $\chi$ , %) вычисляли по формуле:

$$\chi = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%,$$

где  $A_0$  и  $A$  — оптическая плотность раствора МО до и после фоторазложения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Характеристика образцов.** В табл. 1 представлены результаты рентгенофлуоресцентного анализа различных образцов, пересчитанные на оксиды висмута и кремния. Из-за разложения  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  состав образцов после прокаливания отличается от исходного.

На рис. 1 показаны ИК-спектры  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и смешанных оксидных систем  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ . ИК-спектры оксида висмута(III) и BiSi-1 практически идентичны между собой (рис. 1а). В ИК-спектрах образцов с более высоким содержанием оксида кремния появляются сначала перегибы и полосы слабой интенсивности (BiSi-3, BiSi-5, BiSi-10, BiSi-15, рис. 1б, 1в), а затем более отчетливые полосы (BiSi-20, BiSi-25, рис. 1г) при 1036, 951 и 868  $\text{см}^{-1}$ , указывающие на наличие силиката висмута. В спектрах данных образцов, в отличие от  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и BiSi-1 (рис. 1а), присутствует полоса поглощения при 1036  $\text{см}^{-1}$ , характерная для связи Si—O в силикатной структуре, и полоса при 951  $\text{см}^{-1}$ , отвечающая валентным колебаниям  $\text{SiO}_5^{2-}$ -группы, образующей искаженный тетраэдр. В ИК-спектрах также наблюдается полоса поглощения около 868  $\text{см}^{-1}$ , свидетельствующая об образовании связи Bi—O—Si. Этот результат подтверждает образование связей Bi—O—Si и Si—O с увеличением количества  $\text{SiO}_2$ .

Согласно данным РФА (табл. 2), образцы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и BiSi-1 содержат моноклинную модификацию  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , в то время как остальные образцы состоят из тетрагонального  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  и орторомбического  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ . Кроме того, в образцах BiSi-1, BiSi-3, BiSi-5, BiSi-10, BiSi-15 дополнительно обнаружен  $\text{SiO}_2$  в модификации кварц.

В работе [25] было показано, что при нагревании аморфный диоксид кремния из рисовой шелухи и соломы переходит в кристаллическое состояние при 820°C. Учитывая, что образцы BiSi-X прокаливали при температуре 600°C, на понижение температуры фазового перехода, очевидно, влияют примеси в виде оксида висмута.

**Таблица 1.** Химический состав исследуемых фотокатализаторов, мас. %

Образец	$\text{SiO}_2$	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$
$\text{SiO}_2$	98.3	—	1.7
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	—	100.0	—
BiSi-1	2.1	97.9	—
BiSi-3	5.4	94.6	—
BiSi-5	19.5	90.5	—
BiSi-10	18.4	81.6	—
BiSi-15	22.5	77.5	—
BiSi-20	30.7	69.3	—
BiSi-25	39.1	60.9	—
BiSi-30	42.5	57.5	—
BiSi-50	61.8	38.2	—

**Таблица 2.** Данные по фазовому составу гетероструктурных фотокатализаторов  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ , %

Образец	Данные РФА
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$
BiSi-1	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$ (кварц)
BiSi-3	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ , $\text{SiO}_2$ (кварц)
BiSi-5	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ , $\text{SiO}_2$ (кварц)
BiSi-10	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ , $\text{SiO}_2$ (кварц)
BiSi-15	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ , $\text{SiO}_2$ (кварц)
BiSi-20	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$
BiSi-25	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$
BiSi-30	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$
BiSi-50	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$

На рис. 2—4 представлены СЭМ-изображения фотокатализаторов. Частицы порошка  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  размерами  $10 \pm 20$  мкм, образовавшиеся при термическом разложении нитрата висмута, имеют моноклинную структуру, состоящую из более мелких оплавленных частиц (рис. 2). При небольшом содержании  $\text{SiO}_2$  в образцах (BiSi-1) эта структура становится менее оплавленной, а частицы, из которых она собрана, имеют более четкие границы раздела (рис. 3). При более высоком содержании  $\text{SiO}_2$  (BiSi-15) на снимках высокого разрешения наблюдается образование кристаллов с линейными размерами 200—500 нм (рис. 4). Образование таких кристаллов коррелирует с наличием силиката висмута согласно данным РФА (табл. 2).

Важной характеристикой фотокатализаторов являются точка нулевого заряда (т.н.з.) и удельная поверхность. Значение т.н.з. для  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  находится в нейтральной области ( $\text{pH}_{\text{тнз}} 6.9$ ). С увели-

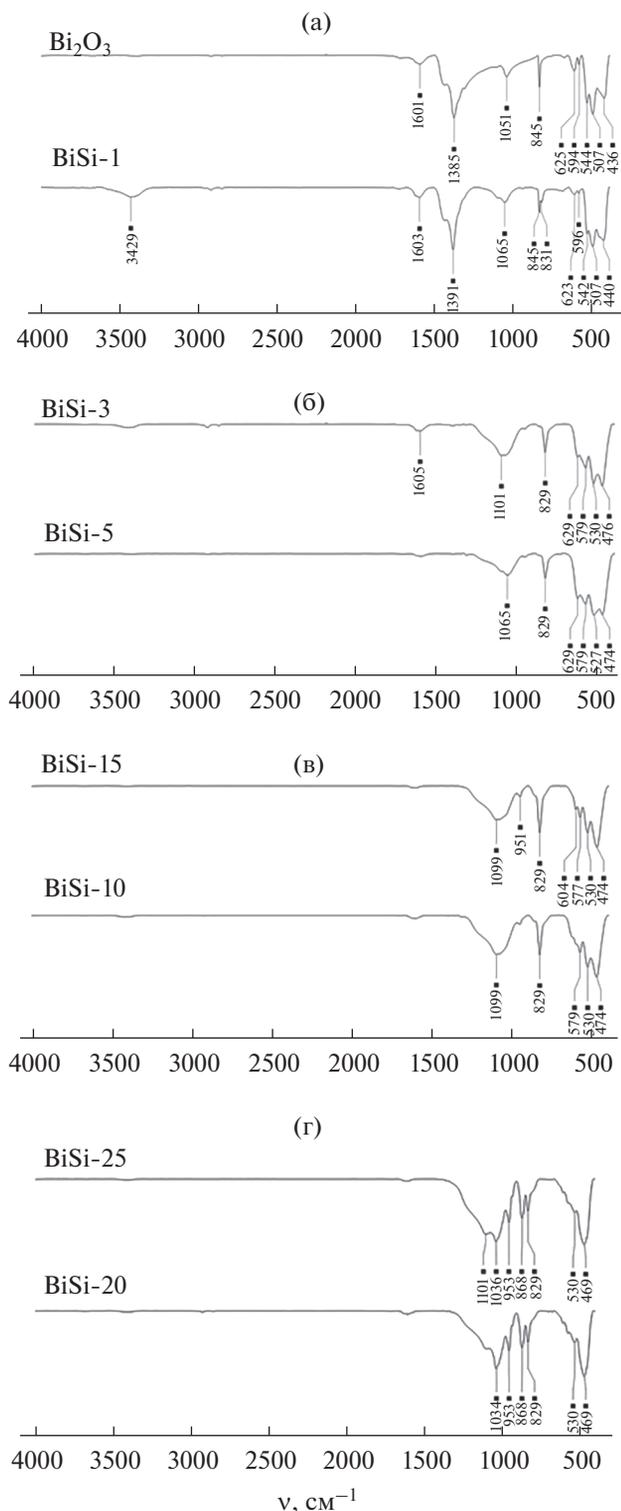


Рис. 1. ИК-спектры гетероструктурных фотокатализаторов  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ .

чением содержания  $\text{SiO}_2$  т. н. з. образцов фотокатализаторов смещается в щелочную сторону — от 7.20 для BiSi-1 до 8.64 для BiSi-50. Такое смеще-

ние обусловлено высоким значением  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  диоксида кремния, равным 10.09 (рис. 5).

По сравнению с  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  удельная поверхность образцов фотокатализаторов BiSi-X, установленная многоточечным БЭТ, значительно выше, однако определенной корреляции между удельной поверхностью и содержанием  $\text{SiO}_2$  не наблюдается (табл. 3). Можно сказать, что значения удельной поверхности для образцов BiSi-5, BiSi-10, BiSi-15 и BiSi-20 находятся в пределах ошибки измерения ( $\sim 20\%$ ). Рост удельной поверхности этих образцов можно связать с морфологией их поверхности, в частности, с образованием мелких кристаллов  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  (рис. 4).

**Фотокаталитическая активность образцов.** Фотокаталитическую активность образцов оценивали в реакции деградации органического загрязнителя — МО — в условиях облучения солнечным и УФ-светом. Параллельно проводили эксперименты без использования катализаторов, которые показали, что независимо от способа облучения разложения красителя не происходит.

При облучении солнечным светом все исследуемые образцы в условиях эксперимента (масса катализатора, pH, продолжительность облучения) проявляют определенную фотокаталитическую активность в реакции деградации МО (рис. 6). Степень разложения красителя для всех образцов статистически не отличается друг от друга и не превышает 27%. Величины стандартных отклонений имеют высокие значения, что свидетельствует о нестабильности процесса деградации МО при воздействии солнечного света.

Результаты фотокаталитических испытаний при облучении образцов УФ-светом приведены на рис. 7, из которого видно, что  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  имеет низкую фотокаталитическую активность. Увеличение содержания кремнезема в образцах до 23% (образец BiSi-15 в табл. 1) приводит к возрастанию степени разложения МО до 87%. Значения  $\chi$  для образцов BiSi-15, BiSi-20 и BiSi-25 (с содержанием кремнезема 23, 31, 39% соответственно) статистически не отличаются и находятся в пределах от 78 до 87%. Дальнейшее увеличение количества кремнезема до 43% (образец BiSi-30) приводит к снижению фотокаталитической активности образцов.

По-видимому, первоначальное увеличение фотокаталитической активности образцов происходит по ряду причин. Во-первых, поскольку pH раствора МО составляет 6.8, поверхность образца  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  практически не имеет заряда, в то время как поверхность остальных образцов заряжена положительно. Поэтому анионный краситель практически не реагирует с поверхностью  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и взаимодействует с поверхностью остальных BiSi-X фотокатализаторов. Во-вторых, с возрастанием

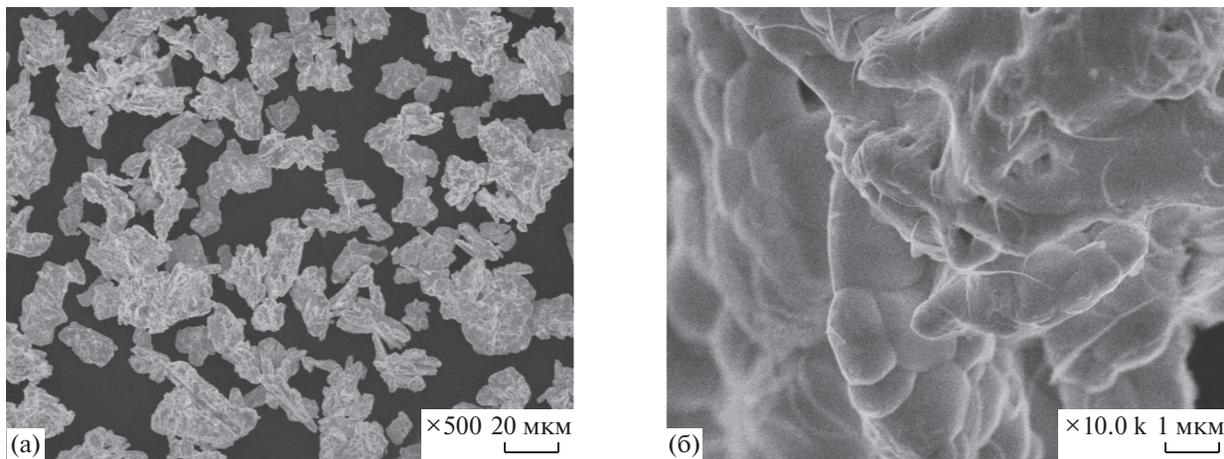


Рис. 2. СЭМ-изображения фотокатализатора  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

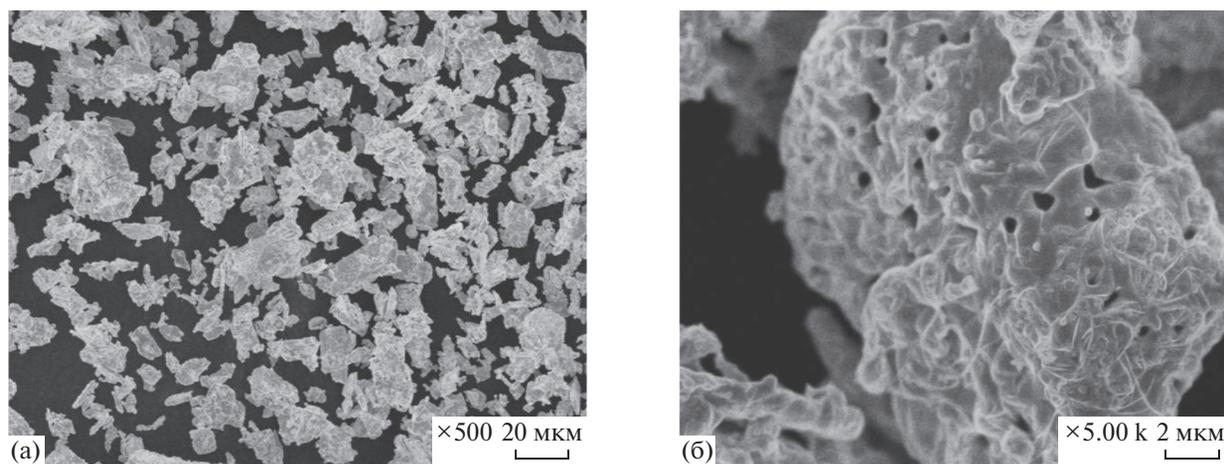


Рис. 3. СЭМ-изображения фотокатализатора BiSi-1.

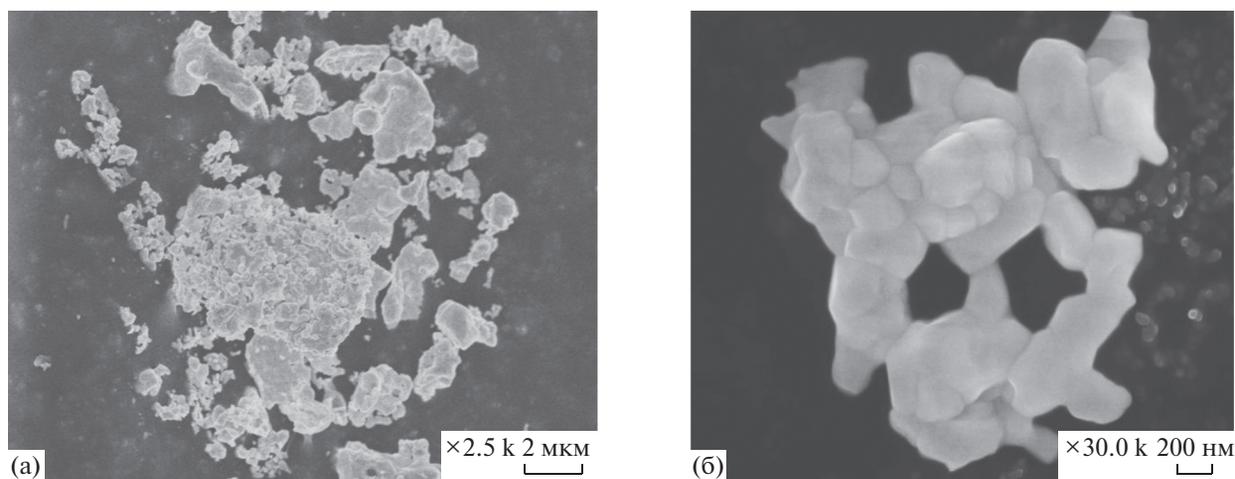


Рис. 4. СЭМ-изображения фотокатализатора BiSi-15.

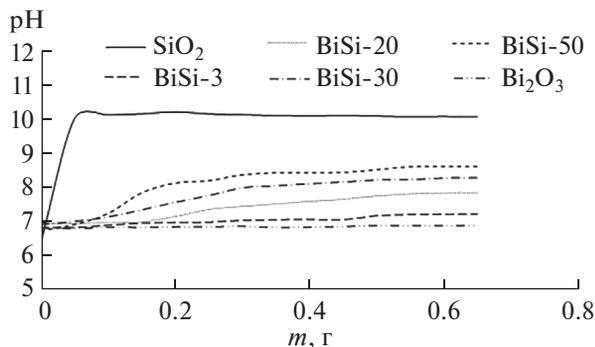


Рис. 5. Изменение значения pH водной суспензии гетероструктурных фотокатализаторов  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ .

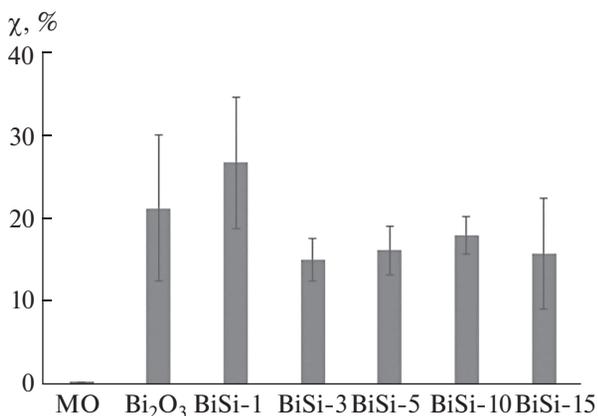


Рис. 6. Степень разложения МО в присутствии гетероструктурных фотокатализаторов  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  при возбуждении солнечным светом.

доли  $\text{SiO}_2$  удельная поверхность увеличивается, что также способствует лучшему контакту между фотокатализатором и красителем. В-третьих, добавление  $\text{SiO}_2$  приводит к образованию  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  и  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  является типичным полупроводником *n*-типа, а  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  – полупроводником *p*-типа, что способствует образованию *p-n*-гетероперехода и, как следствие, эффективному разделению фотогенерируемых дырок и электронов [14].

Снижение фотокаталитической активности при дальнейшем увеличении доли кремнезема до 43%, возможно, связано с тем, что диоксид кремния как типичный диэлектрик блокирует генерацию электронно-дырочных пар.

Таблица 3. Удельная поверхность гетероструктурных фотокатализаторов  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{SiO}_5$

Образец	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	BiSi-5	BiSi-10	BiSi-15	BiSi-20	BiSi-25	BiSi-30	$\text{SiO}_2$
$S_{\text{уд}}$ , $\text{M}^2/\text{г}$	0.2	9.1	21.9	16.9	12.2	35.5	35.5	160.6

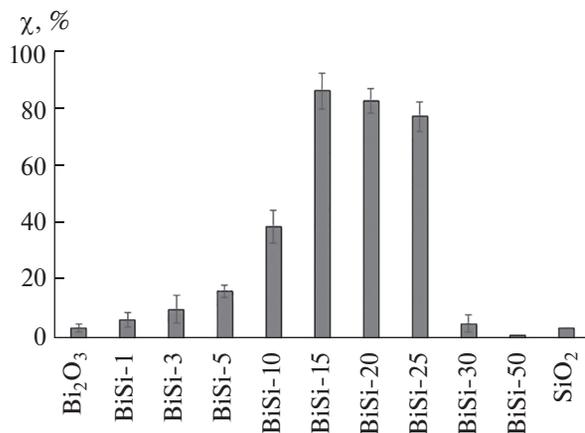


Рис. 7. Степень разложения МО в присутствии гетероструктурных фотокатализаторов  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  при возбуждении УФ-светом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фотокаталитически активные оксидные гетероструктуры  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  были получены простым методом механического перемешивания без применения каких-либо растворителей, что соответствует принципам зеленой химии. В качестве источника оксида кремния впервые использовали биогенный кремнезем из рисовой шелухи. Показано влияние содержания оксида кремния в образцах на состав, структуру и их фотокаталитические свойства.

Методом РФА установлено, что образцы, включающие в состав фотоактивные фазы  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  и силикат висмута  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ , формируются при содержании  $\text{SiO}_2 \geq 5.4\%$ . Результаты РФА согласуются с данными ИК-спектроскопии, подтверждающими образование связей  $\text{Bi-O-Si}$ .

Показано, что сформированные гетероструктуры  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  проявляют фотокаталитическую активность в реакции окисления метилового оранжевого как при облучении солнечным светом, так и при УФ-облучении. Степень деградации метилового оранжевого (pH 6.8) при УФ-облучении в присутствии образцов с содержанием  $\text{SiO}_2$  от 23 до 39% составляет 78–87%.

Полученные материалы могут быть использованы как недорогие и экологичные фотокатализаторы для очистки сточных вод от стойких органических загрязнителей.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ тема №00657-2020-0006.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W. et al. // Chem. Rev. 1995. V. 95. № 1. P. 69.  
<https://doi.org/10.1021/cr00033a004>
- Kozlov D.A., Kozlova T.O., Shcherbakov A.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1088. [Козлов Д.А., Козлова Т.О., Щербakov А.Б. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 7. С. 1003.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20070132>  
<https://doi.org/10.1134/S003602362007013X>
- Han Q. // Chem. Eng. J. 2020. Art. 127877.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127877>
- Chen L., He J., Liu Y. et al. // Chinese J. Catal. 2016. V. 37. № 6. P. 780.  
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)61061-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)61061-0)
- Dhatshanamurthi P., Subash B., Senthilraja A. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2014. V. 14. № 7. P. 4930.  
<https://doi.org/10.1166/jnn.2014.8693>
- Blake D.M. Bibliography of work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air: Technical Report. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2001. 167 p.
- Buslaeva E.Y., Groshkova Y.A., Gubin S.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 1. P. 5.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620010040> [Буслаева Е.Ю., Краевский С.В., Грошкова Ю.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 1. С. 8.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20010043>
- Pronin I.A., Averin I.A., Donkova B.V. et al. // Semiconductors. 2014. V. 48. № 7. P. 842. [Пронин И.А., Донкова Б.В., Дмитров Д.Ц. и др. // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48. № 7. С. 868.]  
<https://doi.org/10.1134/S1063782614070173>
- Cheng H., Huang B., Lu J. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. № 47. P. 15468.  
<https://doi.org/10.1039/C0CP01189D>
- Liu D., Wang J., Zhang M. et al. // Nanoscale. 2014. V. 6. № 24. P. 15222.  
<https://doi.org/10.1039/C4NR05058D>
- Zhang L., Wang W., Sun S. et al. // Appl. Catal. B. 2010. V. 100. № 1-2. P. 97.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.07.018>
- Chen R., Bi J., Wu L. et al. // Inorg. Chem. 2009. V. 48. № 19. P. 9072.  
<https://doi.org/10.1021/ic901084s>
- Wei W., Xie J., Meng S. et al. // J. Mater. Res. 2013. V. 28. № 13. P. 1658.  
<https://doi.org/10.1557/jmr.2013.65>
- Lu H., Hao Q., Chen T. et al. // Appl. Catal. B. 2018. V. 237. P. 59.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.069>
- Reverberi A.P., Varbanov P.S., Vocciante M. et al. // Front. Chem. Sci. Eng. 2018. V. 12. № 4. P. 878.  
<https://doi.org/10.1007/s11705-018-1744-5>
- Chen C.-C., Yang C.-T., Chung W.-H. et al. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2017. V. 78. P. 157.  
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.05.021>
- Dou L., Jin X., Chen J. et al. // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 527. Art. 146775.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146775>
- Dou L., Zhong J., Li J. et al. // Mater. Res. Bull. 2019. V. 116. P. 50.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.03.031>
- Wu Y., Li M., Wang X. et al. // Mater. Manuf. Process. 2017. V. 32. № 5. P. 480.  
<https://doi.org/10.1080/10426914.2016.1221081>
- Dou L., Xiang Y., Zhong J. et al. // Mater. Lett. 2020. V. 261. Art. 127117.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127117>
- Belik Yu., Kharlamova T., Vodyankin A. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 10797.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.090>
- Zemnukhova L.A., Panasenko A.E., Fedorishcheva G.A. et al. // Inorg. Mater. 2014. V. 50. № 1. P. 75. [Земнухова Л.А., Панасенко А.Е., Цой Е.А. и др. // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 1. С. 82.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X14010205>  
<https://doi.org/10.1134/S0020168514010208>
- Zemnukhova L.A., Egorov A.G., Fedorishcheva G.A. et al. // Inorg. Mater. 2006. V. 42. № 1. P. 24. [Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Федорищева Г.А. и др. // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 1. С. 27.]  
<https://doi.org/10.1134/S0020168506010067>
- Пат. 2394764 Российская Федерация, МПК7 С 01В 33/12. Способ получения диоксида кремния.
- Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Егоров А.Г. и др. // Рос. хим. журн. 2004. Т. 48. № 3. С. 116.