

## ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК Mn:CdS, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ МЕРКАПТОУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Д. О. Сагдеев\*, Р. Р. Шамилов, Ю. Г. Галяметдинов

УДК 535.37:547.569.4

Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
420015, Казань, Россия; e-mail: demsagdi@yandex.ru

(Поступила 26 февраля 2021)

Рассмотрены оптические и фотокаталитические свойства квантовых точек CdS, допированных ионами марганца. Синтез квантовых точек проведен коллоидным методом в водной среде с использованием в качестве стабилизатора меркаптоуксусной кислоты. Изучены оптические, размерные и парамагнитные свойства полученных наночастиц. Проведены исследования фотокаталитических свойств квантовых точек на примере модельной реакции деструкции родамина С. Установлен характер влияния концентрации ионов марганца и температуры реакционной смеси на скорость фоторазложения красителя.

**Ключевые слова:** квантовые точки, сульфид кадмия, ион марганца, коллоидный синтез, фотолюминесценция, фотокатализ, родамин С.

We investigated the optical and photocatalytic properties of CdS quantum dots doped with manganese ions. The synthesis of quantum dots was carried out by the colloidal method in the aqueous medium with mercaptoacetic acid as a stabilizer. The optical, dimensional, and paramagnetic properties of the obtained nanoparticles were studied. The photocatalytic properties of the quantum dots were studied via the model reaction of the destruction of rhodamine B. The influence of the manganese ions concentration and the temperature of the reaction mixture on the rate of photodegradation of the dye was studied.

**Keywords:** quantum dots, cadmium sulfide, manganese ions, colloidal synthesis, photoluminescence, photocatalysis, rhodamine B.

**Введение.** Снижение запасов невозобновляемых ресурсов топлива ставит задачу поиска альтернативных источников энергии. Один из путей ее решения — развитие водородной энергетики с использованием современных технологий [1, 2]. Среди способов производства водорода наиболее перспективное и экологичное направление — использование солнечной энергии для фотокаталитического расщепления молекул воды на наноструктурных катализаторах полупроводниковой природы [3—5]. Примером полупроводниковых наноструктур являются коллоидные квантовые точки (КТ), которые обладают уникальными размерно-зависимыми характеристиками [6]. Благодаря настраиваемым в широком диапазоне спектра электромагнитного излучения оптическим свойствам данные наночастицы (НЧ) применяются в составе светоизлучающих устройств, солнечных батарей, в качестве люминесцентных меток, биологических маркеров и т. д. [7—10]. КТ на основе сульфида кадмия обладают оптимальной шириной запрещенной зоны, что позволяет использовать свет видимой области для фотокаталитических реакций, в том числе для генерации молекулярного водорода из воды [11—13].

Согласно современным представлениям, процесс фотокатализа в присутствии полупроводниковых НЧ включает в себя ряд стадий: поглощение внешнего излучения, генерация носителей заряда — электронов и дырок, их перенос на поверхность НЧ, взаимодействие с молекулами растворителя и растворенных веществ, массоперенос реагентов и продуктов в объеме [14, 15]. Однако за счет высокой скорости рекомбинации лишь малая часть носителей заряда оказывается на поверхности НЧ и

---

## PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF Mn:CdS COLLOIDAL QUANTUM DOTS, STABILIZED BY MERCAPTOACETIC ACID

D. O. Sagdeev\*, R. R. Shamilov, Yu. G. Galyametdinov (Kazan National Research Technological University, Kazan, 420015, Russia; e-mail: demsagdi@yandex.ru)

взаимодействует с окружающими молекулами. Для повышения эффективности фотокаталитических свойств необходимо увеличивать время жизни возбужденных электронов и дырок, например, путем их пространственного разделения за счет создания гетероструктур или допированием нанокристаллов примесными ионами [11, 16, 17]. В настоящее время достаточно хорошо изучено влияние допирования НЧ ионами переходных металлов на их фотокаталитические свойства. В частности, показано, что введение ионов марганца в КТ приводит к значительному возрастанию эффективности фотокатализа [3, 17—19].

Внедрение ионов марганца в кристаллическую решетку КТ приводит к возникновению дополнительных энергетических уровней в электронной структуре полупроводника [20, 21]. Эти уровни служат “ловушками”, переход возбужденного электрона на них способствует увеличению времени жизни электрона, а также приводит к возрастанию времени существования соответствующего ему положительного заряда — дырки. Дырка ( $h^+$ ) в результате миграции в пределах НЧ может оказаться на поверхности и взаимодействовать с молекулами окружающей среды [18, 22, 23]. Исследование фотокаталитических свойств КТ в водных системах, как правило, проводится на основе модельных реакций разложения различных красителей, в том числе родамина С, образующимися в процессе распада воды радикалами [22, 24].

Взаимодействие носителей заряда на поверхности частиц с молекулами растворителя (воды) приводит к формированию высокоактивных частиц, способных вступать в реакцию с молекулами красителя в объеме растворителя [22, 25]. Наличие кислорода, адсорбированного на поверхности НЧ или растворенного в воде, способствует формированию ион-радикалов, также участвующих в окислении органических соединений [18, 26]:  $h^+ + H_2O \rightarrow H^+ + OH^\bullet$ ,  $h^+ + OH^- \rightarrow OH^\bullet$ ,  $e^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet-}$ , краситель +  $OH^\bullet$  (либо  $O_2^{\bullet-}$ )  $\rightarrow$  продукты распада. Синтез необходимых КТ проводят коллоидным методом в водной или органической среде. Коллоидный метод синтеза позволяет получать НЧ с заданными характеристиками: составом, размером, дисперсностью и удельной поверхностью, а также необходимыми целевыми оптическими свойствами. Для диспергирования КТ в полярных и неполярных средах используются различные стабилизаторы, адсорбирующиеся на поверхности НЧ. При этом тип поверхностного стабилизатора может оказывать значительное влияние не только на скорость реакции, но и на механизм фотопревращения [22, 27]. Следует иметь в виду, что фотокаталитические свойства КТ зависят не только от материала полупроводника и типа используемого стабилизатора, но и от методики их получения, а также концентраций веществ. Не до конца изученными остаются фотокаталитические свойства КТ, покрытых тиокарбонowymi кислотами. В отличие от других распространенных стабилизаторов, используемых для диспергирования КТ в водных средах, молекулы меркаптоуксусной кислоты имеют более короткие звенья, что может упростить доступ молекул воды к поверхности НЧ и улучшить процессы массообмена.

Цель настоящей работы — синтез и исследование фотокаталитических свойств КТ  $Cd_{1-x}Mn_xS$ , где  $x = 0—0.1$ , стабилизированных меркаптоуксусной кислотой.

**Эксперимент.** Коллоидный синтез КТ проводился в водной среде. НЧ состава  $Cd_{0.9}Mn_{0.1}S$  получены следующим образом: в 10 мл раствора, содержащего 0.1 ммоль ацетата марганца(II) и 0.9 ммоль ацетата кадмия(II), добавляли 1 мл меркаптоуксусной кислоты при перемешивании. Образующийся осадок растворяли, прикапывая 1 М раствор NaOH до достижения pH 12. Далее при температуре 85 °C и постоянном перемешивании в реакционную среду добавляли 5 мл раствора, содержащего 1 ммоль  $Na_2S$ . НЧ образуются в течение 10 мин. Полученные КТ переосаждали этанолом в центрифуге при 6000 об/мин и вновь растворяли в дистиллированной воде. НЧ с другим соотношением ионов кадмия и марганца получали по аналогичной методике. Спектры люминесценции КТ зарегистрированы на спектрофлуориметре Varian Cary Eclipse, спектры поглощения и фотокаталитические свойства изучены с помощью спектрофотометра PerkinElmer Lambda 35.

Рентгенодифракционные исследования образцов выполнены в отделении рентгеноструктурных исследований ЦКП САЦ на базе лаборатории дифракционных методов исследования ИОФХ им. А. Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН. Порошковые дифрактограммы получены на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием монохроматического  $CuK_{\alpha 1}$ -излучения ( $\lambda = 1.54063 \text{ \AA}$ ) в режиме работы рентгеновской трубки 40 кВ, 40 мА.

Гидродинамические размеры НЧ определены на установке Malvern Zetasizer Nano-ZS. С помощью ЭПР-спектрометра Bruker EleXSys E-580 установлено внедрение ионов марганца в НЧ в парамагнитном состоянии. Элементный состав подтвержден методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре Bruker S8 Tiger в НИЦ ГеоЛаб Казанского федерального университета.

Для проведения фотокалалитических реакций использованы смеси, содержащие 1 мг исследуемых НЧ и 0.012 мг (0.025 ммоль) родамина С в 3 мл деионизированной воды. Кварцевая кювета с реакционной смесью устанавливалась в ящик со светопоглощающим покрытием и облучалась расположенной в верхней части ящика УФ-лампой рассеянного света мощностью 6 Вт с пиком при  $\lambda = 365$  нм. Изменение концентрации родамина С в процессе фотокалалитического разложения оценивалось по интенсивности его максимума поглощения при 554 нм через определенные промежутки времени. Для проведения реакции при 0 и 50 °С кювету с исследуемым раствором погружали в термостат с водяной баней.

**Результаты и их обсуждение.** Коллоидный метод позволяет синтезировать КТ разного состава с узким распределением по размерам, способные распределяться в различных растворителях. Использование таких стабилизаторов, как меркаптоуксусная кислота, цистеин, меркаптоэтанол, позволяет получать гидрофильные НЧ, диспергируемые в воде. КТ состава  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ , где  $x = 0-0.1$ , стабилизированные меркаптоуксусной кислотой, получены в водной среде при умеренно высокой температуре. Анализ элементного состава полученных НЧ показывает, что используемые соотношения ионов кадмия и марганца в них сохраняются.

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 1, а), образцы имеют выраженную структуру цинковой обманки (кубическая) с характерными для наноструктур уширениями рефлексов (111), (220) и (311). Увеличение концентрации ионов марганца до 10 % ( $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{S}$ ) приводит к небольшому смещению рефлекса (111) с  $26.54^\circ$  до  $27^\circ$  из-за присутствия небольшого количества кубической  $\beta$ -MnS фазы, сигналы которой относительно CdS смещены в сторону больших углов.

Средний размер кристаллитов  $D$  определен по уравнению Дебая—Шеррера:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (1)$$

где  $K$  — константа Дебая—Шеррера (0.9);  $\beta$  — ширина пика на полувысоте рефлекса (111);  $\lambda = 1.54063$  Å;  $\theta$  — брэгговский угол дифракции.

Средний размер нанокристаллитов CdS составляет 2.9 нм, внедрение ионов марганца приводит к его уменьшению до 2.3 нм, при этом у КТ  $\text{Cd}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{S}$  и  $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{S}$  средние размеры кристаллитов практически не различаются. Средние гидродинамические размеры полученных КТ разного состава, определяемые с учетом поверхностного стабилизатора, различаются незначительно (~10 нм).

Внедрение ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в КТ приводит к образованию НЧ, обладающих парамагнитными свойствами, что подтверждено с помощью метода ЭПР (рис. 1, б). Наблюдается уширенная линия, обусловленная наличием спин-спиновых обменных взаимодействий между ионами  $\text{Mn}^{2+}$ . Подобное взаимодействие возможно в кластерах MnS, образующихся в виде отдельной фазы внутри или на поверхности КТ CdS [28]. Шесть линий сверхтонкого расщепления, характерных для одиночных ионов марганца в узлах кристаллической решетки CdS, наблюдаются только для  $\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{S}$  [29].

В спектрах поглощения КТ CdS плечо при 425 нм соответствует экситонному пику (рис. 1, в), положение которого определяется шириной запрещенной зоны [30]. Для КТ, допированных ионами марганца, независимо от концентрации наблюдается смещение экситонного пика в коротковолновую область (до 410 нм). Ширина запрещенной зоны НЧ определена методом Тауца по спектральной зависимости коэффициента поглощения [31], которая для недопированных КТ CdS составляет 2.75 эВ. При содержании ионов марганца 3 и 6 % ширина запрещенной зоны возрастает до 2.81 эВ, а при повышении концентрации ионов марганца до 10 % относительно катионов достигает 2.83 эВ. Подобное смещение происходит в результате различия ширин запрещенной зоны материалов полупроводников CdS и MnS (2.4 и 3.1 эВ) [19]. Увеличение ширины запрещенной зоны происходит также из-за уменьшения размера частиц вследствие квантово-размерного эффекта.

Фотолуминесцентные свойства НЧ характеризуются особенностями излучательной рекомбинации электронов и дырок. В результате прямого перехода возбужденного электрона из зоны проводимости в валентную зону полупроводника наблюдается “краевая” люминесценция (запрещенной зоны). В случае наличия дефектов в структуре нанокристалла либо присутствия в его составе примесных ионов возбужденный электрон безызлучательно переходит на дополнительные уровни. Дальнейший переход электрона в основное состояние сопровождается испусканием фотона с меньшей энергией, и соответствующее ему излучение проявляется в более длинноволновой области спектра относительно люминесценции прямого перехода.

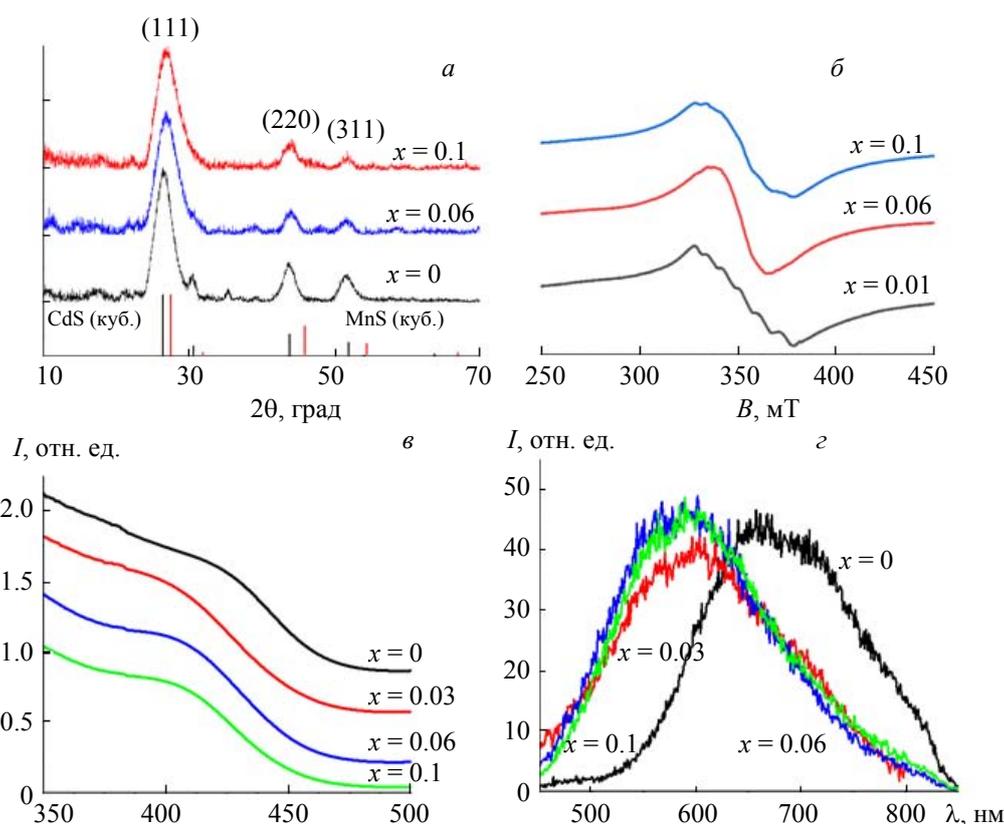


Рис. 1. Дифрактограмма (а), ЭПР-спектры (б), спектры поглощения (в) и люминесценции (г) КТ  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$

Синтез, проводимый в водной среде при невысоких температурах, способствует формированию НЧ с большим количеством поверхностных дефектов. Имеющиеся на поверхности дефекты и вакансии выполняют роль ловушек заряда, и с помощью контроля поверхностного состояния НЧ можно добиться увеличения фотокаталитической активности либо направить процесс фотоокисления органических молекул в заданном направлении [22, 32, 33]. В работе [34] показано, что на скорость фотодegradации родамина С в большей степени влияют фотогенерированные дырки, повышение относительной доли которых возможно за счет связывания возбужденного электрона на подобных ловушках.

В спектрах излучения исследуемых КТ CdS краевая люминесценция не наблюдается, при этом проявляется широкая полоса излучения дефектов кристаллической решетки и поверхности НЧ с максимумами при 650 и 710 нм (рис. 1, г).

НЧ, допированные ионами марганца, проявляют широкую полосу люминесценции с максимумом при 570—600 нм. Ранее было показано, что люминесценция КТ Mn:CdS обусловлена электронными переходами нескольких типов [28]. Для исследуемых образцов наряду с люминесценцией поверхностных дефектов в длинноволновой области присутствует пик излучения при 570—590 нм, характерный для электронных  $4T^1-6A^1$ -переходов ионов марганца [20]. Данный переход является спин-запрещенным, что вызывает увеличение времени жизни электрона на этих уровнях. Исследование кинетики люминесценции показывает, что время жизни люминесценции при 590 нм для данных образцов  $\leq 1$  мкс. Это связано с низкой интенсивностью данного типа излучения относительно люминесценции дефектов поверхности. В [28] показано, что снижение количества поверхностных дефектов в результате температурной выдержки приводит к значительному возрастанию времени жизни люминесценции, соответствующей ионам марганца при 590 нм.

Фотокаталитические свойства НЧ  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$  изучены спектрофотометрическим методом на примере модельной реакции деструкции родамина С в водной среде. Установлено, что реакция разложения родамина при воздействии УФ-излучения наблюдается в присутствии всех исследуемых НЧ. При этом для систем с КТ CdS, не содержащих ионов марганца, характерна минимальная скорость фотодеструкции красителя (рис. 2).

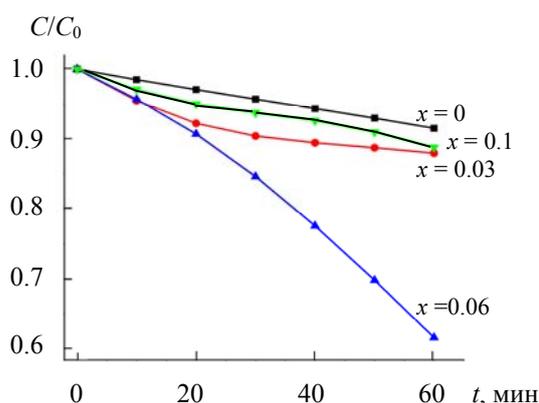


Рис. 2. Кинетика фотодеградациии родамина С в присутствии КТ  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$

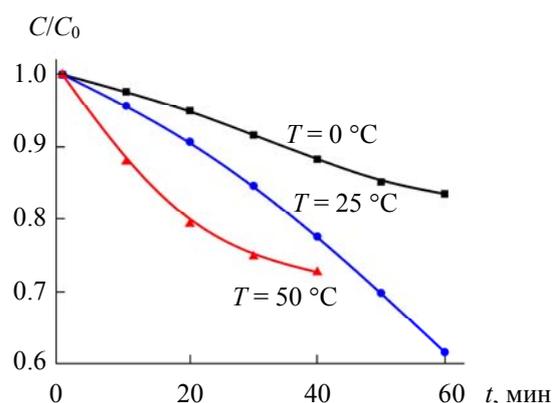


Рис. 3. Кинетические кривые фотодеградациии родамина С в присутствии НЧ  $\text{Cd}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{S}$  при разных температурах

Повышение степени допирования НЧ ионами марганца способствует увеличению скорости фотокатализа, достигая максимального значения для КТ  $\text{Cd}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{S}$ . Дальнейшее увеличение концентрации ионов марганца приводит к снижению скорости фотодеградациии красителя. Вероятно, это связано со снижением светопоглощающей способности НЧ при данной длине волны возбуждения в результате увеличения ширины запрещенной зоны и с изменением поверхностного состояния НЧ [19].

Максимальная скорость реакции фотокатализа проявляется при различном содержании ионов марганца в НЧ. Так, в работе [18], где изучены свойства наносфер, покрытых глутатионом, наилучший результат показывают НЧ состава  $\text{Cd}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{S}$ . Согласно [19], среди КТ Mn:CdS, стабилизированных L-цистином, наибольшая скорость генерации водорода наблюдается для НЧ состава  $\text{Cd}_{0.76}\text{Mn}_{0.24}\text{S}$ .

Относительно линейный характер убывания концентрации красителя в зависимости от времени свидетельствует о нулевом порядке реакции разложения. В настоящей работе использована более низкая концентрация родамина С для проведения реакции непосредственно в кювете спектрофотометра и анализа без дополнительной стадии выделения и разбавления. При низких концентрациях реагирующих веществ лимитирующей становится стадия диффузии, в связи с этим скорость реакции от времени не зависит, что характерно для реакций нулевого порядка. Константы скорости фоторазложения родамина С в присутствии исследуемых КТ приведены в табл. 1.

На примере КТ  $\text{Cd}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{S}$  исследована температурная зависимость скорости фотокаталитического превращения родамина. Увеличение температуры от 0 до 50 °C приводит к возрастанию скорости разложения родамина (рис. 3). Установлено, что при повышенной температуре (50 °C) после 20 мин скорость реакции снижается. Постепенное помутнение раствора и образование осадка связаны с увеличением скорости фотокоррозии НЧ, в результате которой происходит растворение поверхностных ионов кадмия и их выход в раствор [35]. Так как стабилизатор НЧ (меркаптоуксусная кислота) за счет тиольной группы связан с поверхностными ионами кадмия, фотокоррозия приводит к отщеплению молекул стабилизатора с поверхности, что вызывает потерю агрегативной устойчивости коллоидной системы и последующее осаждение КТ. Реакция фотодеградациии родамина С, проводимая при 25 °C свыше 60 мин, также приводит к постепенной агрегации НЧ.

**Т а б л и ц а 1. Константы скорости реакций разложения родамина С в присутствии исследуемых КТ при 25 °C**

Вещество	$k$ , моль/(л·мин)
CdS	$1.201 \cdot 10^{-8}$
$\text{Cd}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{S}$	$2.564 \cdot 10^{-8}$
$\text{Cd}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{S}$	$4.448 \cdot 10^{-8}$
$\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{S}$	$1.804 \cdot 10^{-8}$

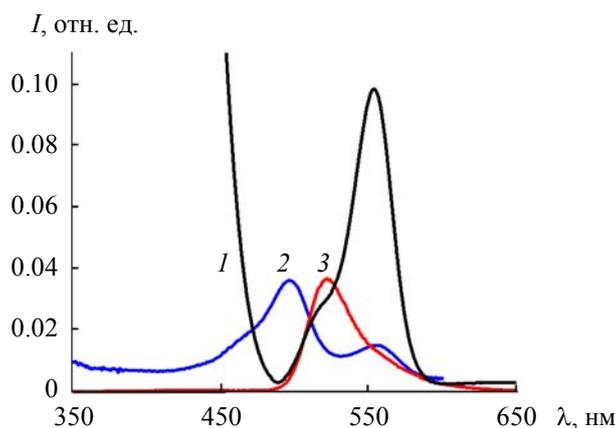


Рис. 4. Спектры поглощения (1, 2) и люминесценции (3) реакционной смеси до (1) и после 6 ч облучения УФ-светом (2, 3)

Механизм фотодegradации во многом зависит от типа поверхностного стабилизатора. КТ, покрытые катионными стабилизаторами, имеют преимущественно “дырочную” проводимость, покрытые анионными стабилизаторами — электронную [22]. Соответственно, в результате локализации на поверхности зарядов разной полярности процесс degradation родамина идет по разным направлениям. При фотокатализе с использованием КТ, стабилизированных анионными ПАВ, преимущественно протекает реакция dealкилирования родамина С с образованием родамина 110, а катионными — реакция разрушения циклической ксантеновой структуры. Меркаптоуксусная кислота, используемая в качестве стабилизатора, относится к анионному типу.

На рис. 4 приведены спектры поглощения и люминесценции реакционной смеси КТ  $\text{Cd}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{S}$  и родамина С до и после 6 ч непрерывного облучения. При воздействии УФ-излучением интенсивность максимума поглощения родамина С при 554 нм значительно снижается и появляется максимум при 497 нм. Данный максимум в совокупности с полосой люминесценции при 520 нм можно отнести к родамину 110, который является продуктом dealкилирования родамина С. Однако интенсивность поглощения родамина 110 после завершения реакции значительно меньше исходной интенсивности поглощения родамина С. Следовательно, процесс разложения красителя идет по направлению как разрушения ксантеновой структуры, так и dealкилирования аминогрупп родамина С. Отметим, что после 6 ч облучения интенсивное поглощение в диапазоне до 450 нм, относящееся к КТ, практически полностью исчезает в результате агрегации и выпадения НЧ из реакционной смеси.

**Заключение.** Коллоидным методом синтезированы гидрофильные квантовые точки  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ , стабилизированные меркаптоуксусной кислотой. Полученные наночастицы обладают люминесценцией, характерной для квантовых точек  $\text{CdS}$ , допированных ионами марганца и имеющих дефекты поверхности. Методом ЭПР подтверждены внедрение ионов марганца в степени окисления +2 и наличие парамагнитных свойств. На примере модельной реакции деструкции родамина С изучены фотокаталитические свойства синтезированных наночастиц. Максимальная скорость разложения при нормальных условиях наблюдается при соотношениях ионов кадмия и марганца 94:6. Увеличение температуры способствует возрастанию скорости реакции разложения красителя и фотокоррозии наночастиц, что приводит к отщеплению молекул меркаптоуксусной кислоты с последующей агрегацией квантовых точек. Установлено, что при использовании в качестве фотокатализатора квантовых точек, стабилизированных меркаптоуксусной кислотой, разложение молекул родамина С идет одновременно в направлении dealкилирования аминогрупп и распада ксантенового ядра красителя.

Авторы выражают благодарность ведущему научному сотруднику ИОФХ им. А. Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН д.х.н. А. Т. Губайдуллину за проведенные рентгенодифракционные исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00620 А).

- [1] J. O. Abe, A. P. I. Popoola, E. Ajenifuja, O. M. Popoola. *Int. J. Hydrog. Energy*, **44**, N 29 (2019) 15072—15086
- [2] R. Pinsky, P. Sabharwall, J. Hartvigsen, J. O'Brien. *Prog. Nucl. Energy*, **123** (2020) 103317
- [3] H. Li, Z. Wang, Y. He, S. Meng, Y. Xu, S. Chen, X. Fu. *J. Coll. Inter. Sci.*, **535** (2019) 469—480
- [4] N. L. Reddy, V. N. Rao, M. Vijayakumar, R. Santhosh, S. Anandan, M. Karthik, M. V. Shankar, K. R. Reddy, N. P. Shetti, M. N. Nadagouda, T. M. Aminabhavi. *Int. J. Hydrog. Energy*, **44**, N 21 (2019) 10453—10472
- [5] R. Malik, V. K. Tomer. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **135** (2021) 110235
- [6] D. Bera, L. Qian, T.-K. Tseng, P. H. Holloway. *Materials*, **3**, N 4 (2010) 2260—2345
- [7] A. P. Litvin, I. V. Martynenko, F. Purcell-Milton, A. V. Baranov, A. V. Fedorov, Y. K. Gun'ko. *J. Mater. Chem. A*, **5**, N 26 (2017) 13252—13275
- [8] Л. М. Николенко, В. Ф. Разумов. *Успехи химии*, **82**, № 5 (2013) 429—448
- [9] S. Pandey, D. Bodas. *Adv. Coll. Inter. Sci.*, **278** (2020) 102137
- [10] Б. В. Ронищенко, Е. А. Улащик, А. С. Круглик, М. Ю. Татульченков, А. В. Радченко, В. В. Шманай, М. В. Артемьев. *Журн. прикл. спектр.*, **86**, № 6 (2019) 954—961 [B. A. Ranishenka, E. A. Ulashchik, A. S. Kruhlik, M. Yu. Tatulchenkov, A. V. Radchanka, V. V. Shmanai, M. V. Artemyev. *J. Appl. Spectr.*, **86** (2019) 1064—1070]
- [11] J. Zhu, W. Jiang, B. Wang, L. Niu, Ch. Dong, D. Qu, L. An. *J. Chem. Phys.*, **152** (2020) 244703
- [12] V. N. Rao, N. L. Reddy, M. M. Kumari, K. K. Cheralathan, P. Ravi, M. Sathish, B. Neppolian, K. R. Reddy, N. P. Shetti, P. Prathap, T. M. Aminabhavi, M. V. Shankar. *J. Environ. Manage.*, **248** (2019) 109246
- [13] D. Kandi, S. Martha, K. M. Parida. *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, N 15 (2017) 9467—9481
- [14] Е. А. Козлова, В. Н. Пармон. *Успехи химии*, **86**, № 9 (2017) 870—906
- [15] S. Joicy, R. Saravanan, D. Prabhu, N. Ponpandiand, P. Thangadurai. *RSC Adv.*, **4** (2014) 44592—44599
- [16] Y. P. Xie, Z. B. Yu, G. Liu, X. L. Ma, H.-M. Cheng. *Energy Environ. Sci.*, **7** (2014) 1895—1901
- [17] K. Deka, M. P. C. Kalita. *J. All. Comp.*, **757** (2018) 209—220
- [18] J. Lai, Y. Qin, L. Yu, C. Zhang. *Mater. Sci. Semicond. Process*, **52** (2016) 82—90
- [19] M. Liu, L. Zhang, X. He, B. Zhang, H. Song, S. Li, W. You. *J. Mater. Chem. A*, **2**, N 13 (2014) 4619—4626
- [20] R. Beaulac, P. I. Archer, S. T. Ochsenein, D. R. Gamelin. *Adv. Funct. Mater.*, **18** (2008) 3873—3891
- [21] H. Y. Chen, T. Y. Chen, D. H. Son. *J. Phys. Chem. C*, **114**, N 10 (2010) 4418—4423
- [22] S. Li, D. Meng, L. Hou, D. Wang, T. Xie. *Appl. Surf. Sci.*, **371** (2016) 164—171
- [23] R. Chauhan, A. Kumar, R. P. Chaudhary. *Res. Chem. Intermed.*, **39** (2013) 645—657
- [24] U. G. Akpan, B. H. Hameed. *J. Hazard. Mater.*, **170**, N 2-3 (2009) 520—529
- [25] I. K. Konstantinou, T. A. Albanis. *Appl. Catal. B*, **49**, N 1 (2004) 1—14
- [26] A. Sadollahkhani, I. Kazeminezhad, J. Lu, O. Nur, L. Hultman, M. Willander. *RSC Adv.*, **4** (2014) 36940—36950
- [27] Y. Kim, H.-B. Kim, D.-J. Jang. *J. Mater. Chem. A*, **2** (2014) 5791—5799
- [28] Yu. G. Galyametdinov, D. O. Sagdeev, A. A. Sukhanov, V. K. Voronkova, R. R. Shamilov. *Mater. Res. Express*, **5**, N 7 (2018) 075009
- [29] Yu. G. Galyametdinov, D. O. Sagdeev, A. A. Sukhanov, V. K. Voronkova, R. R. Shamilov. *Photonics – MDPI*, **6**, N 4 (2019) 107—114
- [30] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng. *Chem. Mater.*, **15**, N 14 (2003) 2854—2860
- [31] P. Praus, O. Kozák, K. Kočí, A. Panáček, R. Dvorský. *J. Colloid Interface Sci.*, **360**, N 2 (2011) 574—579
- [32] X. Zhang, Z. Zhao, W. Zhang, G. Zhang, D. Qu, X. Miao, S. Sun, Z. Sun. *Small*, **12**, N 6 (2016) 793—801
- [33] G. Wang, B. Huang, Z. Li, Z. Lou, Z. Wang, Y. Dai, M.-H. Whangbo. *Sci. Rep.*, **5** (2015) 8544
- [34] A. M. Abdulkarem, A. A. Aref, A. Abdulhabeeb, Y.-F. Li, Y. Yu. *J. Alloys Compd.*, **560** (2013) 132—141
- [35] X. Ning, G. Lu. *Nanoscale*, **12** (2020) 1213—1223