

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.128+541.14+546.261:620.193

ДЕГРАДАЦИЯ ДИКЛОФЕНАКА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В УСЛОВИЯХ СОВМЕЩЕННОГО ГОМОГЕННОГО И ГЕТЕРОГЕННОГО ФОТОКАТАЛИЗА

© 2020 г. Л. Н. Скворцова^{а,*}, К. А. Болгару^б, М. В. Шерстобоева^а, К. А. Дычко^а

^аНациональный исследовательский Томский государственный университет, 634050, Томск, Россия

^бРоссийская академия наук, Сибирское отделение, Томский научный центр, 634021, Томск, Россия

*e-mail: lnskvorcova@inbox.ru

Поступила в редакцию 05.06.2019 г.

После доработки 05.06.2019 г.

Принята к публикации 17.09.2019 г.

Исследована сорбционная и фотокаталитическая активность металлокерамических композитов различного состава, синтезированных методом самораспространяющегося синтеза, в процессе деградации диклофенака. Установлен фазовый состав, изучены оптические свойства композитов, из электронных спектров поглощения определены значения ширины запрещенной зоны полупроводников, входящих в состав керамической матрицы. Исследовано влияние фазового состава, времени УФ-излучения, количества и природы введенного активатора ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_2O_2), навески композита на степень окислительной деструкции органического загрязнителя с целью оптимизации каталитического процесса. Установлено, что для деструкции препарата наиболее эффективно сочетание гетерогенного катализа с участием композитов на основе нитрида бора и силана с гомогенной системой фото-Фентона.

Ключевые слова: металлокерамические композиты, гетерогенный фотокатализ, гомогенный фотокатализ, диклофенак, система фото-Фентон

DOI: 10.31857/S0044453720060242

В последние годы актуальной во всем мире является проблема загрязнения водных источников фармацевтическими препаратами различных групп и их метаболитами. Отходы лекарственных и фармацевтических средств получили название органических микрозагрязнителей (ОМЗ), поскольку характеризуются высокой токсичностью. Появление ОМЗ в поверхностных и грунтовых водах даже в минимальных концентрациях (мкг/л) оказывает крайне негативное влияние на качество воды и может привести к тяжелым последствиям [1].

В настоящее время решение проблемы полного удаления остатков фармацевтических субстанций из водных сред связывают с применением передовых окислительных технологий (AOPs – Advanced Oxidative Processes), сущность которых состоит в генерации $\bullet\text{OH}$ -радикалов – частиц с высокой реакционной способностью, которые сочетают высокую эффективность в мягких условиях и безопасность для окружающей среды. Процессы окисления можно применять при неselectивном разрушении ОМЗ и использовать для предочистки/доочистки воды. Цель предварительной очистки – получение более биоразлагаемого продукта, который можно разрушить традиционной биологической обработкой, цель

доочистки воды от ОМЗ – получение в качестве конечного продукта углекислого газа, воды и неорганических ионов. В этой связи возрос интерес к применению гетерогенного и гомогенного фотокатализа как передовой технологии окисления.

В гетерогенном катализе особый интерес представляют железосодержащие материалы как экономически и экологически наиболее привлекательные. В гомогенном фотокатализе главная роль принадлежит системе фото-Фентона ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{УФ}$) – циклической реакции, которая обладает высокой эффективностью как возобновляемый источник гидроксил-радикалов. Недостатком является то, что эта система требует низких значений pH (2–3) для предотвращения гидролиза ионов железа. Указанный недостаток можно устранить, если использовать ферриоксидную систему, состоящую из растворимого комплекса железа в слабых или нейтральных растворах. Кроме того, ферриоксидная система позволяет использовать менее жесткое УФ-излучение.

Нами показано [2, 3], что железосодержащие металлокерамические композиты на основе нитридов бора и кремния проявляют высокую фотокаталитическую активность в процессах деградации фенольных соединений, формальдегида, ша-

Таблица 1. Оптические свойства исследуемых композитов и отдельных полупроводников

Композит	Фазовый состав	E_g , эВ (эксп.)	Полупроводники	E_g , эВ [лит.]
BN	α -BN, α -Fe, FeB + Fe ₂ B	3.8	BN	3.6–7.1 [13]
SiN	β -Si ₃ N ₄ , α -Fe, Fe _x Si _y	4.3	β -Si ₃ N ₄	4.0–4.5 [12]
SiAlON	β -Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ , α -Fe, β -Si ₃ N ₄ , SiC*, Fe _x Si _y	3.4 2.6	Si _{6-x} Al _x O _x N _{8-x} SiC	2.3–5.3 [12] 2.4–3.0* [14]
TiN	TiN, β -Si ₃ N ₄ , α -Si ₃ N ₄ , Fe, Fe _x Si _y	3.2	TiN	3.4 [9]

велевой кислоты и ряда красителей, которая обусловлена образованием в растворе в присутствии реагентов-активаторов (H₂O₂, H₂C₂O₄) фотоактивных каталитических систем (фото-Фентона, ферриоксалатная).

Диклофенак (DCF) входит в перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных средств. Вместе с тем, согласно решению Европейского агентства по окружающей среде, он относится к приоритетным загрязняющим веществам [4], что отражено в росте публикаций по вопросам удаления диклофенака натрия из водных сред различными методами [5–7]. В этой связи представляло интерес оценить возможности металлокерамических композитов для фотокаталитической деградации диклофенака.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика композитов. Композиционные материалы на основе нитридов бора, кремния и сиалон синтезированы методом самораспространяющегося синтеза (СВС) в отделе структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН. Железосодержащие композиты получены в режиме автоволнового горения с использованием в качестве реагентов ферросплавов (ферробор, ферросилиций (ФС), ферросиликоалюминий (ФСА)). Для повышения фотокаталитической активности композитов керамическая матрица модифицирована путем введения в ее состав полупроводниковых соединений (SiC, TiN). С этой целью в исходную шихту введены углеродсодержащие добавки (шунгит) и металлический титан. Методики синтеза композитов на основе нитридов методом СВС представлены в работе [8].

Фазовый состав материалов (табл. 1) изучен методом рентгеновской дифракции (РД) на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD6000 (Япония, “Shimadzu”). Композит на основе BN, полученный азотированием ферробора с добавкой мочевины, включает фазы α -BN с гексагональной решеткой, α -Fe и Fe₃C, а также не вступившие в реакцию азотирования фазы ферробора (FeB, Fe₂B). Образец SiN, полученный азотированием ФС, представлен основной фазой – β -Si₃N₄, фазами α -Fe и промежуточных продуктов азотирования – Fe_xSi_y. Продукт азотирования ФСА

(SiAlON) представлен следующими фазами: β -Si₃Al₃O₃N₅, α -Fe, β -Si₃N₄, SiC, Fe_xSi_y. Композит TiN получен азотированием ФСА с добавкой металлического титана. Отсутствие сиалоновой фазы связано с ее растворением в кристаллической решетке нитрида кремния, о чем свидетельствует незначительное уширение рефлексов этих фаз (β -Si₃N₄, α -Si₃N₄). При разбавлении ФСА титаном на 20 мас. % доминирует фаза TiN, также присутствуют фазы α -Fe и силицидов железа Fe_xSi_y. Таким образом, основой керамических матриц являются широкозонные полупроводники (BN, Si₃N₄, Si₃Al₃O₃N₅, TiN).

Методика эксперимента. Навеску композита массой 100 мг помещали в кварцевый стакан и заливали 10 мл раствора DCF с концентрацией 25 мг/л (8×10^{-5} моль/л). Для создания системы фото-Фентона добавляли 0.2 мл раствора 0.1 М H₂O₂, ферриоксалатной – 0.1 мл раствора 0.005 М H₂C₂O₄. Полученный раствор с композитом подвергали УФ-излучению при перемешивании на магнитной мешалке в течение определенного времени (5–50 мин). В качестве источника УФ-излучения использовали ртутную лампу типа ДРЛ-250 с наиболее интенсивной линией при 254 нм. По истечении времени центрифугированием отделяли раствор от композита и анализировали методом УФ-спектрофотометрии (УФ/СФ). Остаточную концентрацию DCF определяли по градуировочной характеристике. Степень фотокаталитической деградации (R , %) DCF оценивали по формуле:

$$R, \% = \frac{(c_0 - c)}{c_0} 100\%, \quad (1)$$

где c_0 и c – концентрации исходного раствора DCF и после эксперимента соответственно.

Контроль содержания диклофенака в растворе осуществляли методом производной УФ/СФ на приборе СФ-56 (Россия), поскольку прямые спектры поглощения не имели ярко выраженных экстремумов. Для этого записывали электронные спектры поглощения в интервале 220–400 нм и по второй производной при длине волны положительного максимума 310 нм измеряли оптическую плотность.

Методы исследования. Оптические свойства материалов исследовали на приборе UV-Visible Spectrophotometr Evolution 600 (Thermo Scientific, USA), в качестве базового эталона использовали

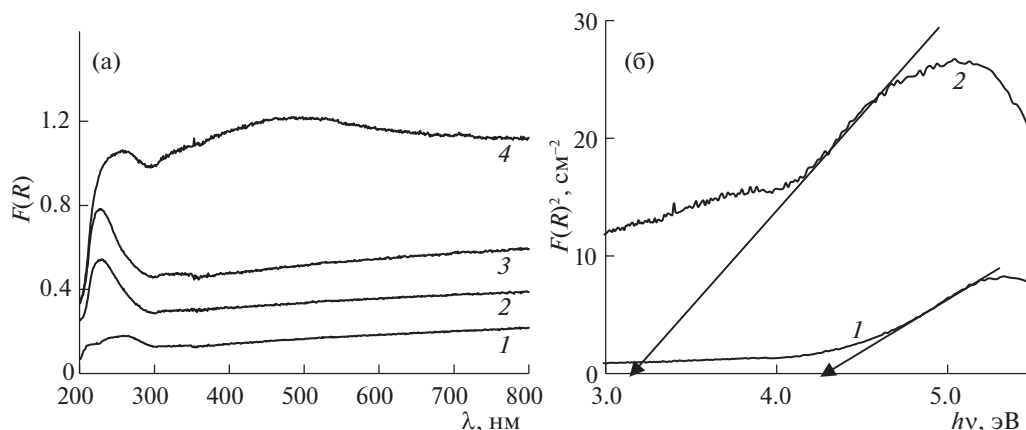


Рис. 1. Электронные спектры поглощения композитов (а: 1 – BN, 2 – SiN, 3 – SiAlON, 4 – TiN) и зависимости коэффициента поглощения композитов от энергии фотона (б: 1 – SiN, 2 – TiN).

MgO. Для оценки оптических свойств композитов регистрировали спектры диффузного отражения, которые преобразовывали в электронные спектры поглощения, используя функцию Кубелка–Мунка ($F = (1 - R)^2 / 2R$, где R – коэффициент диффузного отражения). Ширину запрещенной зоны определяли по краю основной полосы оптического поглощения. Далее электронные спектры поглощения преобразовывали в координатах коэффициент поглощения $F(R)$ от энергии фотона ($h\nu$). Причем для прямых переходов электрона строили зависимость в координатах $F(R)^2 = f(h\nu)$, для непрямых переходов – $F(R)^{1/2} = f(h\nu)$. Экстраполируя линейный участок зависимости $F(R)^2 = f(h\nu)$ или $F(R)^{1/2} = f(h\nu)$ до пересечения с осью $h\nu$ определяли E_g .

Оценку степени адсорбции DCF композитами после фотокаталитического эксперимента осуществляли методом ИК-спектроскопии на спектрометре Nicolet 6700 (USA).

Продукты окислительной деструкции диклофенака исследовали методом ВЭЖХ на хроматографе Милихром А-02 (Россия) в обращенно-фазовом варианте. Разделение проводили на колонке C_{18} с УФ-спектрофотометрическим детектором, в качестве элюента использовали смесь ацетонитрил/уксусная кислота (0.2% р-р) в соотношении 70/30, скорость фильтрации 250 мкл/мин, температура колонки 35°C. Детектирование проводили на длинах волн: 250, 275, 300 и 310 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение оптических свойств композитов проводили с использованием спектров поглощения (рис. 1а). Видно, что наиболее низким поглощением обладает композит BN. Композиты SiN и SiAlON имеют полосы поглощения в УФ-области 200–300 нм, которые можно связать с наличием основных фаз – нитрида кремния и сиалона. Более

высокую светопоглощающую способность в УФ- и видимой области спектра 250–800 нм имеет образец на основе нитрида титана. Согласно данным [9], образование связи Ti–N способствует поглощению видимого излучения. Это объясняет большую поглощающую способность композита, содержащего фазу нитрида титана, в видимой области.

Ширина запрещенной зоны (E_g) полупроводниковых материалов – один из важных параметров, характеризующих их фотоактивность в гетерогенном катализе. Зависимости коэффициента поглощения от энергии фотона для композитов на основе нитридов кремния и титана представлены на рис. 1б, для композитов на основе нитрида бора и сиалона – на рис. 2. Полученные значения ширины запрещенной зоны образцов представлены в табл. 1, где они сопоставлены с литературными значениями E_g полупроводников, входящих в состав керамической матрицы.

Видно (табл. 1), что значения E_g полупроводниковых фаз исследуемых композитов сопоставимы с представленными в литературе для соответствующих полупроводников. Согласно данным рентгенографического и электронно-микроскопического анализов, нитрид бора в композите BN представлен α -модификацией с гексагональной решеткой. Разброс величин запрещенной зоны для α -BN обусловлен, согласно [10, 11], различием методов его получения. Основная фаза композита SiAlON представляет собой твердый раствор переменного состава $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$, который образуется при замещении в β -нитриде кремния Si на Al и N на O. Ширина запрещенной зоны сиалона, согласно [12], сильно зависит от стехиометрии полупроводника. В состав матрицы также входит полупроводниковое соединение SiC, являющееся более узкозонным полупроводником. Композит TiN имеет край поглощения с величиной $E_g = 3.2$ эВ, которая соответствует TiN – полупроводнику n -типа.

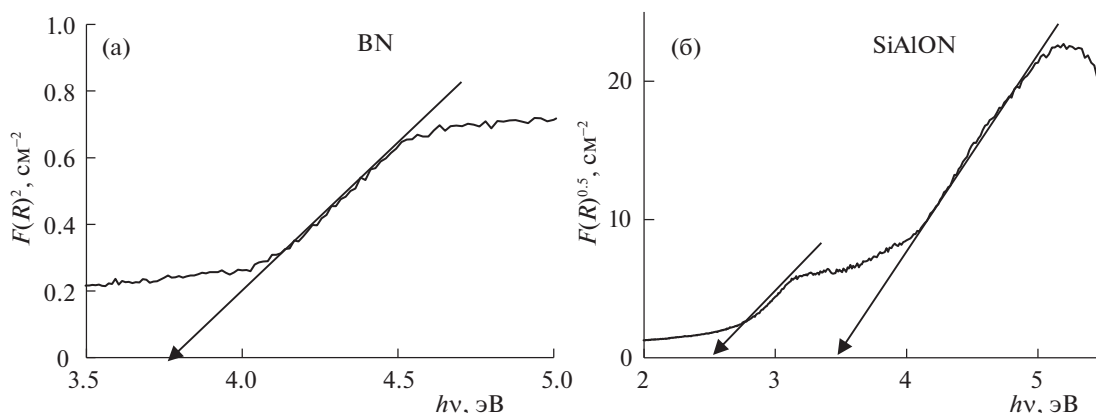


Рис. 2. Зависимости коэффициента поглощения исследуемых композитов от энергии фотона.

Таким образом, значение E_g полупроводников, входящих в состав керамической матрицы исследуемых композитов, ниже энергии фотонов излучающего лампой света (4.5–5.0 эВ). Это указывает на возможность участия керамической матрицы в гетерогенном катализе.

В табл. 2 приведены результаты исследования адсорбционной и фотокаталитической активности образцов в процессе деградации диклофенака. Видно, что адсорбция DCF композитами BN, SiN и SiAlON на 10–15% выше, чем композитом на основе нитрида титана, что может быть обусловлено увеличением количества сильноокислотных центров Бренстеда ($\text{FeOH}-\text{H}^+$, $\text{VO}-\text{H}^+$, $\text{SiO}-\text{H}^+$) с $pK_a = 4.10$ от 0.2 до 0.4 мкмоль/г на их поверхности [15]. В целом прослеживается корреляция между степенью адсорбции DCF композитами и степенью его фотодеградации в условиях УФ-излучения.

Сравнение степени деградации DCF при воздействии УФ-излучения в отсутствие реагентов-активаторов и с добавкой $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ свидетельствует, что для большинства композитов она сопоставима в пределах погрешности эксперимента. Это указывает на преобладающую роль гетерогенного катализа. Внешение в раствор одновременно $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и H_2O_2 (УФ/ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$) приводит к незначительному повышению степени деградации DCF в присутствии композитов SiAlON и TiN, что связано с дополнительной генерацией $\cdot\text{OH}$ -радикалов оксалатными комплексами железа в процессе фото-Фентона.

Для доказательства участия металлокерамической матрицы композитов в фотокаталитическом процессе проводили эксперимент с прерыванием контакта реакционного раствора DCF с катализатором. Для этого спустя 10 мин композит отделяли от раствора фильтрованием, а раствор облучали далее в течение 15 мин. Затем навеску композита возвращали в реакционный раствор и продолжали фотокаталитический процесс еще 10 мин. При этом контроль остаточного количества DCF осуществляли через каждые 5 мин методом СФ. Результаты исследования для композитов на основе нитрида кремния и бора представлены на рис. 3.

Видно, что удаление композитов из реакционной системы приводит к значительному снижению скорости окислительной деструкции диклофенака, а их возвращение в раствор через 15 мин снова заметно увеличивает скорость процесса. Это указывает на участие матрицы композитов в фотокаталитическом процессе, а, следовательно, на роль гетерогенного катализа. В отсутствие композитов окисление DCF происходит в условиях гомогенного фотокатализа с участием железа, которое присутствует в растворе вследствие незначительного растворения фазы металлического железа. При этом протекают процессы, в которых генерируются $\cdot\text{OH}$ радикалы [16]:

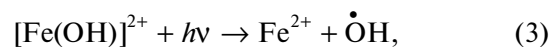
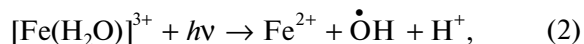


Таблица 2. Степень адсорбции (R , %) и фотокаталитической деградации DCF (%) в присутствии металлокерамических композитов

Композит	$\omega(\text{Fe})$, %	Сорбция	УФ	УФ/ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	УФ/ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$
BN	5–35	31	89	91	89
SiN	4–34	36	60	69	65
SiAlON	1.6–2.5	27	58	61	72
TiN	2.0–4.7	19	59	60	76

Условия: $c_{\text{DCF}} = 25$ мг/л, $c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 5 \times 10^{-5}$ М, $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1 \times 10^{-4}$ М, $m_{\text{kt}} = 100$ мг, $v_{\text{р-ра}} = 10$ мл, $\tau_{\text{УФ}} = 30$ мин.

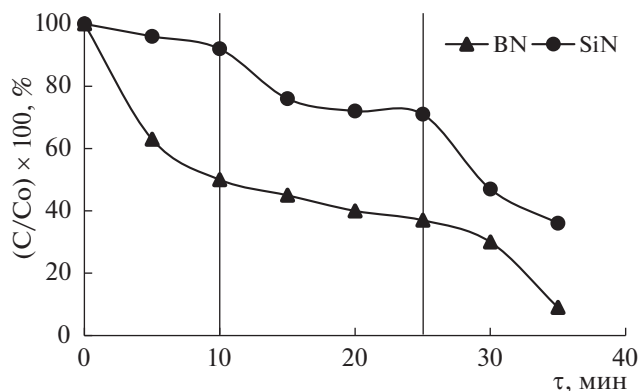


Рис. 3. Изменение степени фотокаталитической деструкции диклофенака во времени с прерыванием контакта композитов с реакционным раствором.

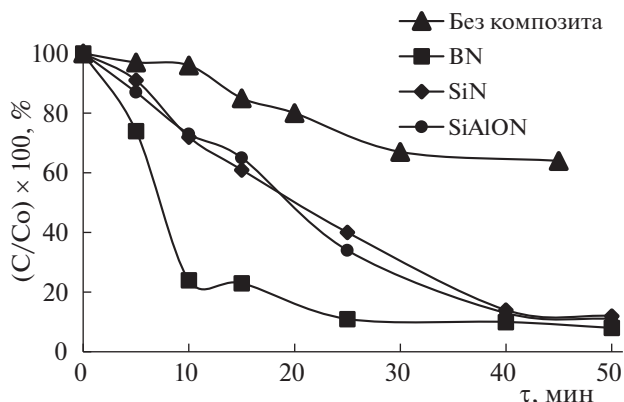
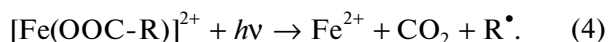


Рис. 4. Влияние времени УФ-излучения на степень окислительной деструкции диклофенака без композитов и в их присутствии.



Таким образом, активность металлокерамических композитов в фотокаталитическом процессе деградации DCF обусловлена совмещением гетерогенного и гомогенного катализа.

На рис. 4 представлены результаты исследования влияния времени УФ-излучения на степень деградации DCF в отсутствие и в присутствии исследуемых композитов. Видно, что в течение 40 мин деструкция DCF в присутствии практически всех образцов достигает ~90%. В отсутствие композитов степень деградации DCF невысока (~35%), что указывает на высокую фотокаталитическую активность металлокерамических материалов.

Следует также отметить (рис. 4), что степень деградации DCF в присутствии образца BN уже за 15 мин составляет ~80%. В целях снижения энергозатрат представляло интерес исследовать возможность уменьшения времени УФ-излучения до 15 мин при усилении роли гомогенного катализа. Для этого в раствор вносили H_2O_2 для создания системы фото-Фентона, генерирующей $\cdot\text{OH}$ -радикалы. Результаты исследования окислительной деструкции DCF в присутствии композитов с добавкой H_2O_2 приведены в табл. 3. Видно, что внесение в раствор H_2O_2 приводит к значительному повышению степени деградации DCF по сравнению с результатами его деструкции в отсутствие реагента-активатора. Причем при увеличении концентрации H_2O_2 на порядок происходит практически полное разрушение DCF в присутствии композитов BN и SiAlON. Это подтверждает, что повышение эффективности фотокаталитического процесса в присутствии H_2O_2 связано с участием $\cdot\text{OH}$ -радикалов в окислительной деструкции DCF, которые генерируются в условиях процесса фото-Фентона.

Была исследована возможность уменьшения времени УФ-излучения в фотокаталитическом процессе за счет увеличения массы катализатора. Увеличение массы катализатора в интервале (0.1–0.3 г) приводит к незначительному повышению степени деструкции DCF (~15%), однако дальнейшее увеличение навески композита до 0.5 г не дает положительных эффектов.

Для оценки степени фотопоглощения DCF катализаторы после эксперимента подвергали исследованию методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах поглощения композитов SiN и SiAlON после фотокаталитического процесса характерные полосы для DCF отсутствуют или едва заметны, что может указывать на деградацию значительной части препарата. При сопоставлении ИК-спектров исходного композита на основе нитрида бора и после эксперимента обнаружено появление полос поглощения в виде плеча в области частот $1100\text{--}900\text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к плоскостным и/или внеплоскостным деформационным колебаниям C–H-группы ароматического кольца. Эти факты указывают на то, что диклофенак в значительной степени подвергается окислительной деструкции в растворе.

Таблица 3. Влияние концентрации H_2O_2 на степень деградации (R , %) DCF в присутствии металлокерамических композитов в условиях системы фото-Фентона

Композит	УФ	$\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$, моль/л	
		1×10^{-4}	2×10^{-3}
BN	77	78	98
SiN	49	65	75
SiAlON	45	81	99
TiN	56	74	92

Условия: $c_{\text{HDF}} = 25\text{ мг/л}$, $m_{\text{kt}} = 100\text{ мг}$, $v_{\text{р-ра}} = 10\text{ мл}$, $\tau_{\text{УФ}} = 15\text{ мин}$.

Методом ВЭЖХ были исследованы возможные продукты окислительной деструкции DCF. Хроматограммы регистрировали при $\lambda = 250, 274, 300$ и 310 нм. Установлено, что пик DCF характеризуется временем удерживания $t_R = 6.19$ мин при $\lambda = 274$ нм. В присутствии композитов через 30 мин УФ-облучения раствора пик DCF на хроматограмме заметно уменьшался (образец SiN) или исчезал вовсе (образцы BN и SiAlON), но в области $\lambda = 250\text{--}275$ нм появлялось от трех до четырех слабовыраженных пиков с временами удерживания 2–4 мин.

Основным продуктом деструкции DCF в присутствии всех композитов является вещество со временем удерживания 4.44 мин, возможно, 2-(8-хлор-9Н-карбазол-1-ил)уксусная кислота. Это согласуется с данными [17]. Возможно, происходит фотоциклизация соответствующего моноалогенированного карбазола, которая связана с потерей HCl и с последующей структурной перестройкой, приводящей к образованию нового кольца. Продукты с $t_R = 1.90\text{--}2.20$, скорее всего, являются изомерами и имеют общую формулу $C_{14}H_8NO_4$. Установлено, что наиболее полная и глубокая деградация DCF происходит в присутствии композита на основе нитрида бора.

Таким образом, методом спектроскопии диффузного отражения показано, что металлокерамические композиты на основе нитридов кремния, титана, бора и сиалона способны поглощать УФ-излучение ($E_g = 0.1\text{--}5.3$ эВ) и участвовать в гетерогенном фотокатализе. Кроме того, железокерамические катализаторы в присутствии $H_2C_2O_4$ и H_2O_2 создают условия для протекания гомогенного катализа с участием ферриоксалата ($[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$) и реагента Фентона (UV/Fe(II, III)/ H_2O_2), генерирующих $\cdot OH$ -радикалы. Установлена корреляция между адсорбционной активностью композитов к DCF и степенью его фотодеградации в условиях УФ-излучения. Прерыванием контакта раствора с катализатором в условиях УФ-излучения доказана гетерогенная природа катализа. Высокая эффективность процесса окислительной деструкции диклофенака натрия в присутствии металлокерамических композитов связана с совмещением гетерогенного и гомогенного катализа. Наиболее благоприятно для деградации диклофенака (98–99%) сочетание гетерогенного катализа с участием композитов на основе нитрида бора и сиалона, характеризующихся хорошей адсорбционной способностью, и гомогенной системы фото-Фентона ($c(H_2O_2) = 2 \times 10^{-3}$ моль/л, $\tau_{УФ} = 15$ мин). Вместе с тем, методом ОФ-ВЭЖХ показано, что наименьшее количество побочных продуктов окислительной деструкции DCF наблюдается в случае применения композита на основе нитрида бора, что может указывать на его более глубокую деградацию.

Данная работа выполнена в рамках научного проекта № 8.2.23.2019, при поддержке Программы повышения конкурентоспособности ТГУ, а также в рамках государственного задания для ТНЦ СО РАН (№ 0365-2018-0002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ribeiro A.R., Nunes O.C., Pereira Manuel F.R. et al.* // Environmental International. 2015. V. 75. P. 33. DOI:org/https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.027
2. *Скворцова Л.Н., Чухломина Л.Н., Мокроусов Г.М., Кротов Ф.У.* // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. Вып. 1. С. 42.
3. *Скворцова Л.Н., Чухломина Л.Н., Баталова В.Н.* // Журн. прикл. химии. 2014. Т. 87. Вып. 11. С. 136. https://doi.org/10.1134/S1070427214110196
4. *Barbosa M.O., Moreira N.F., Ribeiro A.R. et al.* // Water Research. 2016. V. 94. P. 257. https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.047
5. *Lonappan L., Brar S.K., Das T.K. et al.* // Environmental International. 2016. V. 96. P. 127. DOI:org/https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.09.014
6. *Letzel M., Metzner G., Letzel T.* // Environmental International. 2009. V. 35. P. 363. DOI:org/https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.09.002
7. *Hallare A.V., Kohler H.R., Triebkorn R.* // Chemosphere. 2004. V. 56. P. 659–666. DOI:org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.04.007
8. Nitride Ceramics. Combustion Synthesis, Properties and Applications / Ed. by A.A. Gromov, L.N. Chukhlomina. Wiley VCH, 2014. 360 p.
9. *Solovan M.N., Brus V.V., Maistruk E.V., Maryanchuk P.D.* // Inorganic Materials. 2014. V. 50. № 1. P. 40. https://doi.org/10.1134/S0020168514010178
10. *Maity A., Doan T.C., Li J. et al.* // Appl. Physics Letters. 2016. V. 109. P. 072101. DOI:org/https://doi.org/10.1063/1.4960522
11. *Lourie O.R., Jones C.R., Bartlett B.M. et al.* // Chem. Mater. 2000. № 12. P. 1808–1810. https://doi.org/10.1021/cm000157q
12. *Cheng M., Zeng G., Huang D. et al.* // Chem. Eng. J. 2016. V. 284. P. 582. DOI:org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.001
13. *Minin M.G., Henaish A.M.A., Weinstein I.A. et al.* // 12-th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM). Canterbury, England, 2014.
14. *Jia Y., Chen X., Han H., Li C.* // Chem. Rev. 2014. № 114. P. 9987.
15. *Скворцова Л.Н., Чухломина Л.Н., Минакова Т.С., Шерстобоева М.В.* // Журн. прикл. химии. 2017. Т. 90. Вып. 8. С. 76. https://doi.org/10.1134/S1070427217080092
16. *Wadley S., Waite T.D.* Advanced Oxidation Processes for Water Fenton processes. Wastewater Treatment Edited by Simon Parsons. IWA Publishing, 2004. P. 111–135.
17. *Roscher J., Vogel M., Karst U.* // J. Chromatography A. 2016. V. 1457. P. 59. DOI:org/https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.06.027