

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.478-03; 54.057

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3674>

Синтез, структура и фотофентоноподобная активность мезопористых нанокompозитов $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$

А. С. Сероглазова^{1,2✉}, М. И. Чебаненко², В. И. Попков²

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Московский пр., 26, Санкт-Петербург 190013, Российская Федерация

²Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация

Аннотация

Пористые нанокompозиты на основе $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ были синтезированы методом глицин-нитратного горения с различным массовым содержанием TiO_2 (0-7.5 %) и последующей термообработкой на воздухе. Результаты рентгенофазового анализа и Рамановской спектроскопии показали наличие TiO_2 в виде ультрадисперсной фазы структурно близкой к анатазу. Морфология, удельная поверхность и пористая структура полученных порошков была охарактеризована методом сканирующей электронной микроскопии и адсорбционно-структурного анализа, по результатам которых установлено, что образцы имеют пенообразную мезопористую структуру. Площадь удельной поверхности и средний размер пор находятся в диапазоне 7.6–17.8 м²/г и 7.2–15.2 нм соответственно и меняются в зависимости от содержания TiO_2 . Оптические свойства нанокompозитов были исследованы методом УФ-видимой спектроскопии диффузного отражения, по результатам которой определена энергия запрещенной зоны, находящаяся в диапазоне значений 2.11–2.26 эВ. Фотокаталитическая активность нанокompозитов $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ была исследована в процессе фотофентоноподобной деградации метилового фиолетового под действием видимого света. Было показано, что максимальная константа скорости реакции составляет 0.095 мин⁻¹, что в десятки раз выше, чем для известных аналогов на основе ортоферритов. Полученные фотокатализаторы также характеризуются высокой циклической стабильностью работы. На основании проведенных исследований полученные пористые нанокompозиты $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ могут рассматриваться в качестве перспективной основы фотокатализаторов для продвинутых окислительных процессов очистки водных сред от органических загрязнителей.

Ключевые слова: синтез растворным горением, ортоферрит празеодима, диоксид титана, нанокompозиты, фотокатализаторы, фентоноподобные реакции

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации МК-795.2021.1.3. Исследования методами порошковой рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии были выполнены на оборудовании Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института.

Для цитирования: Сероглазова А. С., Чебаненко М. И., Попков В. И. Синтез, структура и фотофентоноподобная активность мезопористых нанокompозитов $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$. *Конденсированные фазы и межфазные границы*. 2021;(23)4: 548–560. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3674>

For citation: Seroglazova A. S., Chebanenko M. I., Popkov V. I. Synthesis, structure, and photo-Fenton activity of $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ mesoporous nanocomposites. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(4): 548–560. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3674>

✉ Сероглазова Анна Сергеевна, e-mail: annaseroglazova@yandex.ru

© Сероглазова А. С., Чебаненко М. И., Попков В. И., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Как известно, большинство производств по изготовлению пластмасс, тканей, бумаги, резины используют различные красители и органические вещества, приводящие не только к загрязнению окружающей среды, но и к развитию различных заболеваний у человека, поскольку они зачастую являются канцерогенами и/или высокотоксичными соединениями. Традиционные методы удаления органических красителей, такие как адсорбция, фильтрация, озонирующая фильтрация, электрохимия, использующиеся в современных производствах довольно эффективны, но все же не позволяют достичь полного разложения органических красителей из-за их сложной ароматической структуры, устойчивой к различным факторам окружающей среды, в том числе к окислению. Поэтому в настоящее время появилась острая необходимость в разработке альтернативных, например, фотокаталитических методов очистки вод с использованием экологически безопасных фотокатализаторов, позволяющих максимально эффективно разрушать токсичные органические вещества под действием видимого света.

Ортоферриты относятся к классу сложных оксидов на основе редкоземельных элементов (РЗЭ) и железа с общей химической формулой $RFeO_3$ ($R = Sc, Y, Ln$), имеющих искаженную перовскитоподобную структуру с пространственной группой $Pbnm/Pnma$ [1–4]. В последнее время наблюдается повышенный интерес к изучению ортоферритов РЗЭ в связи с их уникальными физическими и химическими свойствами, что открывает широкий спектр возможностей их практического применения как основы новых функциональных материалов [5–8]. Кроме того, структурные, электромагнитные и каталитические свойства ортоферритов РЗЭ позволяют использовать их при изготовлении керамики, магнитных устройств, газовых датчиков, магнитоуправляемых фотокатализаторов [9–11].

Ранее для получения нанокристаллических ортоферритов редкоземельных элементов использовались различные методы синтеза: микроволновой, гидротермальный, золь-гель, метод совместного осаждения и другие [1, 12–15]. Большинство из этих методов являются достаточно трудо- и энергоемкими и не всегда позволяют управлять такими важными параметрами, как размер частиц, форма, морфология, структура, которые определяют функциональные свойства ортоферритов РЗЭ. Однако, как было пока-

зано ранее в работах [16–18], метод растворного горения лишен этих недостатков и позволяет не только контролировать указанные параметры, но также варьировать пористую структуру агрегатов наночастиц, и тем самым управлять функциональными свойствами полученных материалов на основе ортоферритов РЗЭ. Особенно перспективным выглядит подход, заключающийся в двухэтапном синтезе ортоферритов РЗЭ с получением аморфных продуктов горения и их дальнейшей термической обработкой для получения чистого продукта. Порошки, полученные таким методом, характеризуются пористой структурой, пенообразной морфологией и развитой поверхностью, что является важным фактором при разработке фотокаталитических материалов [19].

Среди наиболее перспективных фотокатализаторов на основе ортоферритов РЗЭ выделяется $PrFeO_3$, обладающий необычайно высокой активностью под действием видимого света [20]. Интерес к таким фотоматериалам вызван возможностью их участия в гетерогенных фентоноподобных процессах, протекающих в водно-органических растворах. Механизм фентоноподобного окисления заключается в образовании мощных окисляющих гидроксильных радикалов ($OH\cdot$), образующихся в процессе обратимого перехода из Fe^{2+} в Fe^{3+} под действием видимого света, что позволяет достичь высокой эффективности разложения и окисления органических загрязнителей [21–23]. Несмотря на высокую каталитическую активность, процессы обратной рекомбинации значительно ухудшают фотокаталитическую активность таких материалов, в том числе и $PrFeO_3$. Как сообщалось в работе [19], процессы обратной рекомбинации можно подавить за счет создания гетеропереходной структуры при переходе от $PrFeO_3$ к композиту на его основе. Для ряда простых оксидов было показано, что улучшение фотокаталитических свойств может быть достигнуто путем добавления второго компонента, за счет наличия которого становится возможен перенос носителей заряда сразу после образования электрон-дырочной пары под действием излучения [24–28]. Таким образом, переход к гетероструктурам на основе нанокompозитов РЗЭ и других оксидов является одной из наиболее эффективных стратегий подавления электрон-дырочной рекомбинации. В представленной работе для улучшения фотокаталитических характеристик $PrFeO_3$ был выбран TiO_2 , который,

согласно современным представлениям, должен приводить к снижению рекомбинации. Помимо этого, TiO_2 является активным, стабильным и экологичным фотокатализатором под действием ближнего УФ излучения с сильной окисляющей способностью [29–31]. Интерес к изучению его каталитических свойств в паре с PrFeO_3 также связан со сравнительно большим значением ширины запрещенной зоны TiO_2 и высокой собственной генерацией электрон-дырочных пар.

Данная работа направлена на получение нанокomпозиционных материалов $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ методом растворного горения с различным содержанием TiO_2 (0–7.5 мас. %). Полученные образцы были изучены с помощью широкого комплекса физико-химических методов анализа, позволяющих детально изучить их строение, морфологию, магнитные и оптические свойства и др. Фотокаталитические свойства были изучены на примере фентоноподобного окисления метилового фиолетового (МФ) под действием видимого света. Полученные данные были сопоставлены с результатами фотокаталитических исследований чистого PrFeO_3 и других ортоферритов РЗЭ. Нанокomпозиционные материалы состава $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ показали значительное возрастание эффективности фотокаталитического окисления МФ. Таким образом, полученные порошки в перспективе можно использовать в современных продвинутых окислительных процессах очистки загрязненных водных сред.

2. Материалы и методы

2.1. Приготовление нитрата титанила $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$

Синтез нанокomпозиционных порошков на основе $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ включал в себя предварительное получение нитрата титанила $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ из тетрахлорида титана TiCl_4 путем гидролиза. Для этого к 20 мл TiCl_4 при постоянном перемешивании добавляли дистиллированную воду до образования белого осадка $\text{TiO}(\text{OH})_2$ с его последующим полным растворением в концентрированной азотной кислоте (HNO_3).

2.2 Синтез нанокomпозитов $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$

Нанокomпозиты $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ были получены методом растворного горения. Для приготовления реакционной смеси использовались нитраты соответствующих металлов $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. В качестве топлива использовали глицин с глицин-нитратным соотношением $G/N = 2.0$.

В процессе синтеза нитраты железа (III) и празеодима, а также глицин растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды с последующим добавлением раствора нитрата титанила $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$. Полученную реакционную смесь перемешивали до полного растворения нитратов и глицина. Приготовленный таким образом реакционный раствор нагревали на песчанной бане до испарения воды и самовоспламенения реакционной смеси. В результате образовывались пористые порошки коричневого цвета. Подобным образом был синтезирован чистый PrFeO_3 , а также серия нанокomпозиционных порошков $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ с различным массовым соотношением $\text{PrFeO}_3\text{:TiO}_2 = 100\text{:}0$; $97,5\text{:}2,5$; $95\text{:}5$ и $92,5\text{:}7,5$ %, которые затем подвергались термообработке при 700°C в течение 1 часа на воздухе для удаления непрореагировавших примесей и формирования кристаллического ортоферрита празеодима из аморфных продуктов горения.

2.3. Физико-химическая характеристика

Элементный состав и морфологию синтезированных частиц изучали методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 SBH.

Для определения фазового состава образцов проводили рентгенофазовый анализ на рентгеновском порошковом дифрактометре Rigaku SmartLab в диапазоне углов Брэгга (2θ) от 20 до 60° . Качественный рентгенофазовый анализ проводился с использованием базы данных ICSD. На основании уширения линий рентгеновской дифракции был рассчитан средний размер кристаллитов по формуле Шеррера:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta},$$

где k – коэффициент сферичности равный 0.94 ; λ – длина волны рентгеновского излучения ($\text{CuK}\alpha = 0.15406$ нм); β – полная ширина на половине высоты в радианах; θ – угол Брэгга в радианах.

Структурные особенности нанокomпозитов изучались с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света с использованием лазера с длиной волны возбуждающего излучения $\lambda = 532$ нм на Рамановском микроскопе SINTERRA.

Удельную поверхность образцов, объем пор и распределение пор по размерам определяли

методом адсорбционно-структурного анализа (ACA) с использованием прибора Micromeritics ASAP 2020. Изотермы сорбции-десорбции получали при температуре жидкого азота 77 К.

Спектры диффузного отражения измерялись спектрометром Avaspec-ULS2048, оснащенный интегрирующей сферой AvaSphere-30-Refl.

2.4. Фотокаталитические эксперименты

Фотокаталитическая активность синтезированных образцов оценивалась в процессе фотокаталитической деградации метилового фиолетового (МФ) под действием видимого света. Концентрацию красителя измеряли при помощи спектрофотометра Shimadzu UV1600. В качестве источника света использовали две ксеноновые лампы мощностью 100 Вт с УФ-фильтром $\lambda \geq 420$ нм. Процесс окисления красителя проводили в экспериментальной установке в виде изолированного ящика, включающего в себя минзурки объемом 50 мл, магнитную мешалку и лампы.

Первая часть эксперимента заключалась в определении наиболее эффективного катализатора среди образцов PrFeO_3 , $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2\text{-2.5 \%}$, $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2\text{-5 \%}$, $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2\text{-7.5 \%}$. Для этого предварительно были приготовлены коллоидные растворы соответствующих нанопорошков с концентрацией 0.5 г/л. Далее в каждую из четырех кювет добавляли 12.5 мл коллоидного раствора, содержащего катализатор, 0.6 мл метилового фиолетового ($C = 1$ г/л) и 6 мл перекиси водорода ($C = 1$ моль/л) и 5.9 мл дистиллированной воды. Конечные концентрации этих компонентов в полученном 25 мл объеме составили 0.25 г/л, 0.0232 г/л и 0.24 моль/л соответственно. Перед началом фотокаталитического эксперимента растворы перемешивали в темноте в течение 30 минут для установления адсорбционно-равновесия. По истечении этого времени растворы облучали видимым светом при непрерывном перемешивании в течение 15 минут. Затем из каждого раствора отбирались пробы объемом по 5 мл для определения концентрации красителя. Эффективность удаления метилового фиолетового оценивалась при помощи формулы:

$$\text{Эфф. удаления} = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 \%,$$

где C_0 - начальная концентрация красителя, C - конечная концентрация красителя после фентоноподобного окисления.

После определения наиболее активного фотокатализатора ($\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2\text{-5 \%}$) проводилось

изучение соответствующих кинетических параметров фотофентоноподобного окисления метилового фиолетового. Для этого было приготовлено 25 мл раствора, содержащего 12.5 мл катализатора ($C = 0.25$ г/л), 1.2 мл метилового фиолетового ($C = 0.0464$ г/л), 6 мл H_2O_2 ($C = 0.24$ моль/л) и 4.1 мл H_2O . При постоянном перемешивании раствор облучали в течение 15 минут с отбором пробы каждые 3 минуты, чтобы получить зависимости эффективности удаления красителя от продолжительности облучения.

В заключительной части эксперимента изучалась циклическая активность наноконструктивного фотокатализатора $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2\text{-5 \%}$. Как и во втором эксперименте был приготовлен раствор с теми же концентрациями катализатора, красителя и перекиси водорода, который облучали в течение 15 минут при постоянном перемешивании с отбором проб каждые 3 минуты. По истечении 15 минут измерялась конечная концентрация обесцвеченного красителя. Исходя из полученных значений о конечной концентрации MV, к исходному раствору добавляли необходимый объем красителя, чтобы его концентрация стала прежней ($C = 0.0464$ г/л). Затем данная процедура повторялась.

3. Результаты и обсуждения

3.1. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия и картирование элементов

Результаты рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии показали, что порошок, синтезированный без добавления нитрата титанила $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$, содержит в себе 3 основных элемента: Pr, Fe и O с соотношением Pr:Fe = 49.9:50.1 ат. %. Таким образом, полученный образец по химическому составу соответствует чистому ортоферриту празеодима (рис. 1а). Порошки, синтезированные с добавлением $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$, по соотношению ключевых элементов (Pr и Fe) также соответствуют ортоферриту празеодима в пределах отклонений 0.1–0.6 ат. % и дополнительно содержат титан в количестве, заданном при синтезе.

Для образца с наибольшим содержанием TiO_2 (7.5 %) было дополнительно проведено энергодисперсионное элементное картирование (рис. 1 б-е). Согласно многоэлементному изображению (рис. 1б) полученный образец характеризуется однородным распределением ключевых элементов: Ti, Fe, O и Pr. Одноэлементные изображения (рис. 1 в-е) подтверждает отсутствие в образце областей, обогащенных по отдельным химическим элементам.

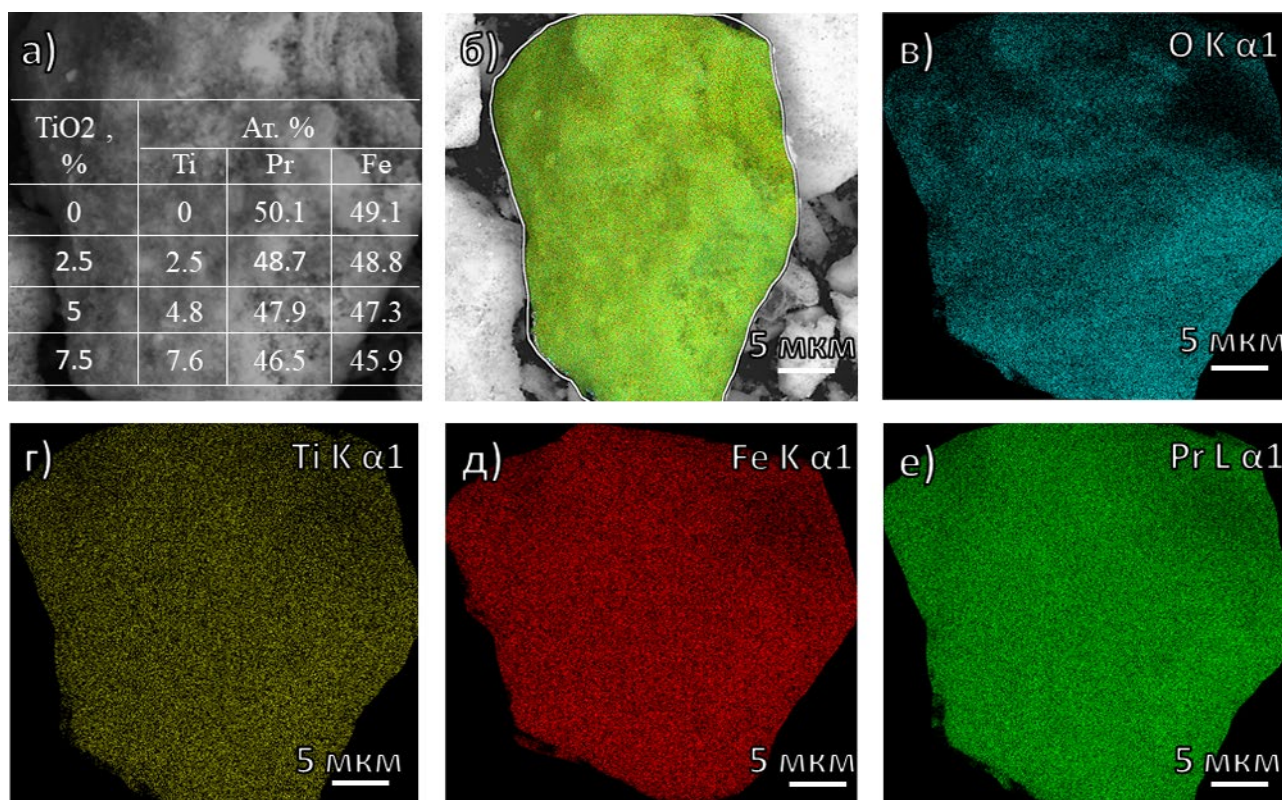


Рис. 1. Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (а); многоэлементное (б) и одноэлементное (в-О, г – Ti, д – Fe, е – Pr) отображение ЭРС для образца PrFeO₃-TiO₂-7.5 %

3.2. Порошковая рентгеновская дифракция

Для определения фазового состава синтезированных образцов была проведена порошковая рентгеновская дифракция, результаты которой приведены на рис. 2а. Согласно полученным рентгенограммам образец сравнения (TiO₂-0%) представляет собой фазово-чистый кристаллический ортоферрит празеодима орторомбической структурой. Положение дифракционных линий и их интенсивность полностью соответствует известным данным о структуре PrFeO₃ (JCPDS No: 18-9725).

Наблюдаемые рентгеновские рефлексы образцов TiO₂ = 2.5, 5 и 7.5 % также относятся к ромбическому ортоферриту празеодима. Наиболее интенсивные линии рентгеновской дифракции PrFeO₃ не имеют заметного сдвига, что указывает на отсутствие внедрения титана в структуру ортоферрита празеодима и отдельное существование соответствующих фаз TiO₂ и PrFeO₃. Однако стоит отметить отсутствие на всех дифрактограммах дополнительных рефлексов, которые могли бы отнесены к какой-либо структурной форме TiO₂, что косвенно указывает на его присутствие в аморфном или

ультрадисперсном (с размерами кристаллитом менее 5 нм) состоянии. Увеличение содержания TiO₂ в этом нанокompозите с 2.5 до 7.5 % приводит к заметному уширению линий рентгеновской дифракции PrFeO₃ (рис. 2б), что указывает на уменьшение размеров кристаллитов в ряду TiO₂-0 > TiO₂-2.5 > TiO₂-5 > TiO₂-7.5. Расчет среднего размера кристаллитов ортоферрита празеодима подтверждает его снижение в данном ряду от 47.2 нм в случае чистого PrFeO₃ до 28.5 нм в случае максимального содержания TiO₂ в 7.5 % (рис. 2в). Как было ранее показано в работах [25, 26], такое уменьшение размеров кристаллитов связано с влиянием второй фазы TiO₂ на процессы массопереноса в рассматриваемой системе, которая затрудняет перекристаллизацию ортоферрита празеодима при термической обработке продуктов растворного горения.

3.3. Рамановская спектроскопия

Для исследования структурных особенностей фаз TiO₂ и PrFeO₃ в полученных нанокompозитах была проведена спектроскопия комбинационного рассеяния (рис. 3). Результаты исследования показали наличие комбинаци-

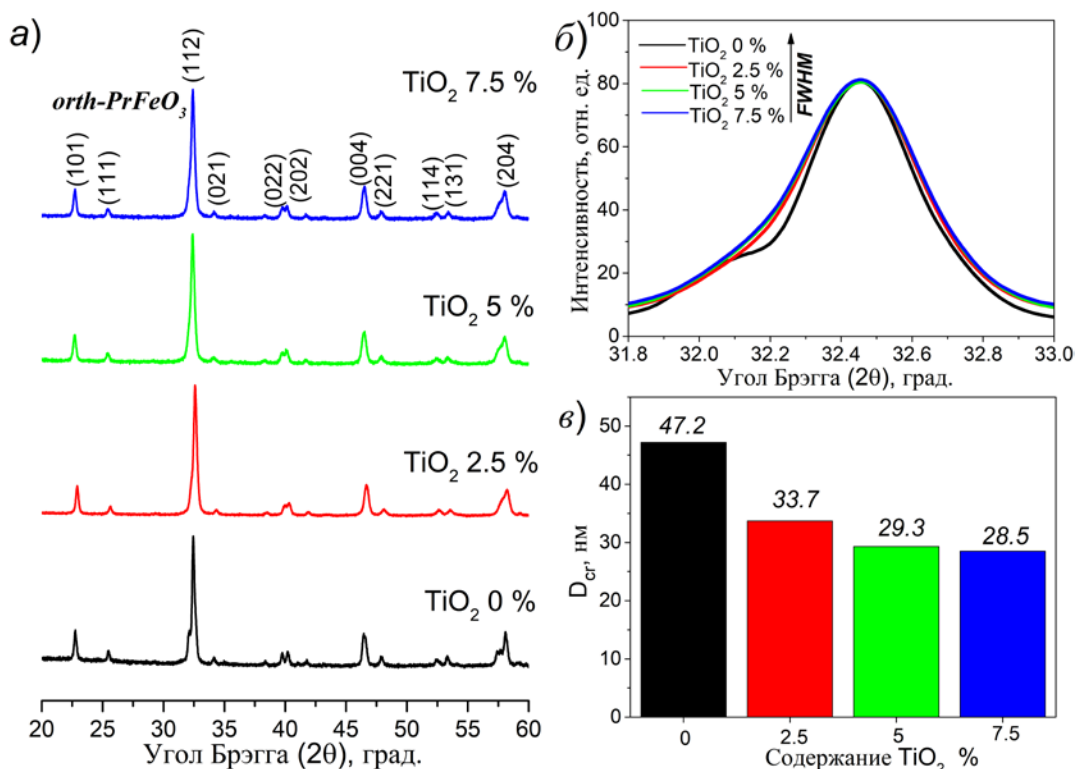


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов PrFeO₃-TiO₂ (0-7.5 %) (а); полная ширина на полувысоте главного (112) рентгеновского отражения PrFeO₃ в зависимости от содержания TiO₂ (б); средний размер кристаллитов PrFeO₃ (в)

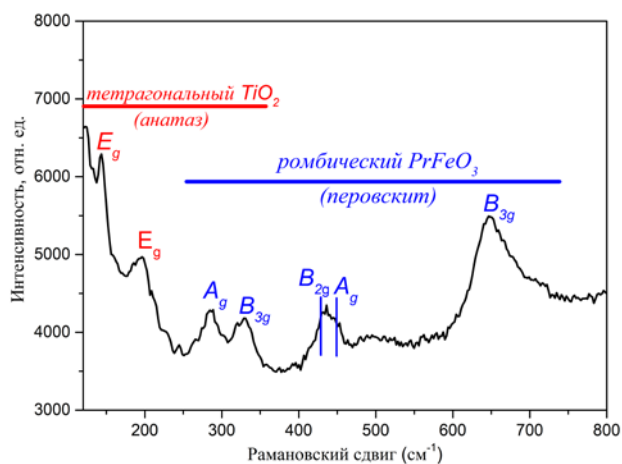


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния света нанокompозита PrFeO₃-TiO₂-7.5 %

онных мод, принадлежащих оксиду титана со структурой анатаза с пространственной группой D4h19 (14/amd) [32]. Самый интенсивный пик комбинационного рассеяния TiO₂ соответствует моде E_g, находящейся на уровне 145 см⁻¹. Менее интенсивный находится на уровне 197 см⁻¹ и также соответствует моде E_g. Остальные моды A_g – 285.8 см⁻¹, B_{3g} – 330.6 см⁻¹, B_{2g} – 428 см⁻¹, A_g – 447.8 см⁻¹, B_{3g} – 647.9 см⁻¹ подтверждают об-

разование фазы PrFeO₃ с пространственной группой Pbnm [33].

Полученные данные свидетельствуют о существовании двух отдельных фаз – орторомбического PrFeO₃ со структурой перовскита и тетрагонального TiO₂ со структурой анатаза, что говорит об успешном синтезе нанокompозита. Сопоставляя эти данные с результатами порошковой рентгеновской дифракции, стоит отметить, что TiO₂ в этом нанокompозите находится в форме ультрадисперсных наночастиц, характеризующихся слабой кристалличностью со структурными мотивами анатаза.

3.4. Сканирующая электронная микроскопия

Морфология синтезированных образцов PrFeO₃ и PrFeO₃-TiO₂ изучалась методом СЭМ, результаты которого представлены на рис. 4. Для всех представленных образцов наблюдается высокопористая микроструктура с развитой поверхностью и пенообразной морфологией, что характерно для оксидов порошков, получаемых методом растворного горения [3, 18, 34, 35]. Образование развитой пористой структуры связано с обильным выделением газообразных продуктов (CO, CO₂, N₂, NO₂ и др.) в ходе окислительно-

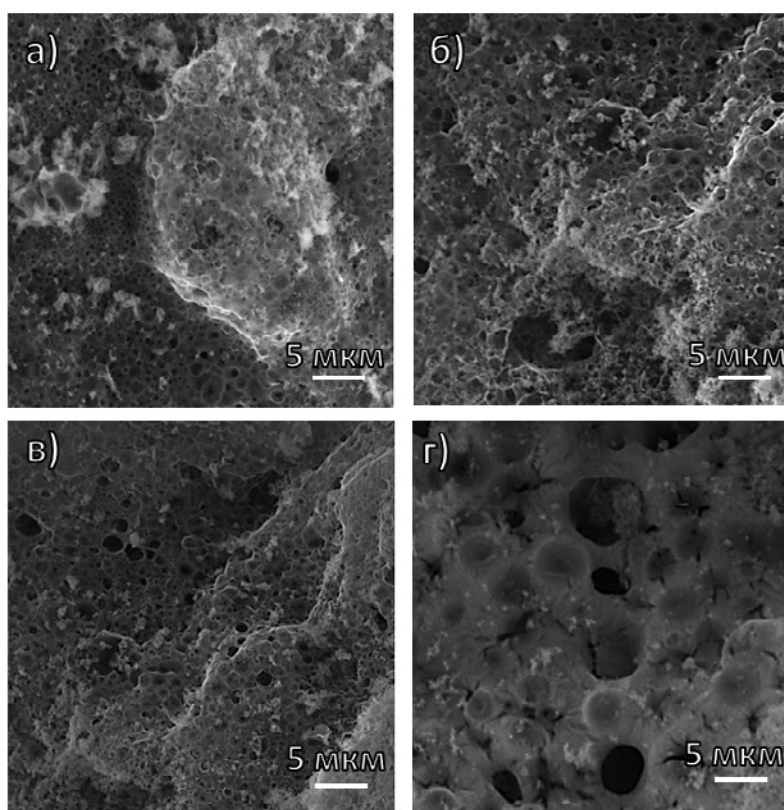


Рис. 4. СЭМ изображение нанокompозитов $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$, синтезированных при 0 (а), 2.5 (б), 5 (в) и 7.5 (г) % содержания TiO_2

восстановительного процесса горения глицин-нитратной смеси.

Стоит отметить, что с увеличением доли TiO_2 в составе композита $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ наблюдается визуальное увеличение среднего размера пор, а их распределение по размерам становится менее однородным. Так в образце с содержанием TiO_2 7.5 % наблюдается появление пор размером в несколько микрон, в то время как чистый PrFeO_3 характеризуется в основном субмикронными порами. Во всех рассматриваемых случаях не наблюдается отдельных нанокристаллов, они сильно агрегированы в крупные образования размером в несколько десятков и сотен микрон и, по-видимому, занимают межпоровое пространство композитов.

3.5. Низкотемпературная адсорбция-десорбция азота

Более детальное изучение тонкой пористой структуры порошков на основе PrFeO_3 и TiO_2 , а также определение их удельной поверхности было проведено при помощи адсорбционно-структурного анализа в ходе низкотемпературной (77 К) адсорбции-десорбции азота, результаты которого представлены на рис. 5.

Согласно полученным результатам изотермы всех образцов относятся ко II типу, а петли гистерезиса – к типу H3, что свидетельствует о развитой мезо- и макропористой структуре полученных нанопорошков с широким распределением пор. Для чистого образца PrFeO_3 наблюдается наименьшая площадь петли гистерезиса, что свидетельствует о сравнительно небольшой микро- и мезопористости [29]. Для образцов, содержащих анатазную фазу TiO_2 , площадь петель гистерезиса увеличивается с ростом содержания TiO_2 , что указывает на увеличение пористости в данном ряду. На этом основании можно заключить, что добавление TiO_2 к PrFeO_3 приводит к облегчению порообразования в композите на стадии растворного горения глицин-нитратной реакционной смеси.

Средний размер пор и удельная поверхность полученных нанокompозитных порошков определялась методом ВЖН и ВЕТ соответственно. Согласно данным, представленным на вставке в рис. 5, наименьшим размером пор 7.2 нм и удельной поверхностью 7.6 м²/г обладает чистый образец PrFeO_3 . У образцов с различным содержанием TiO_2 значения размера пор и удельной поверхности возрастают в ряду 5 % > 7.5 % > 2.5 %. Для TiO_2 -2.5 эти значения состави-

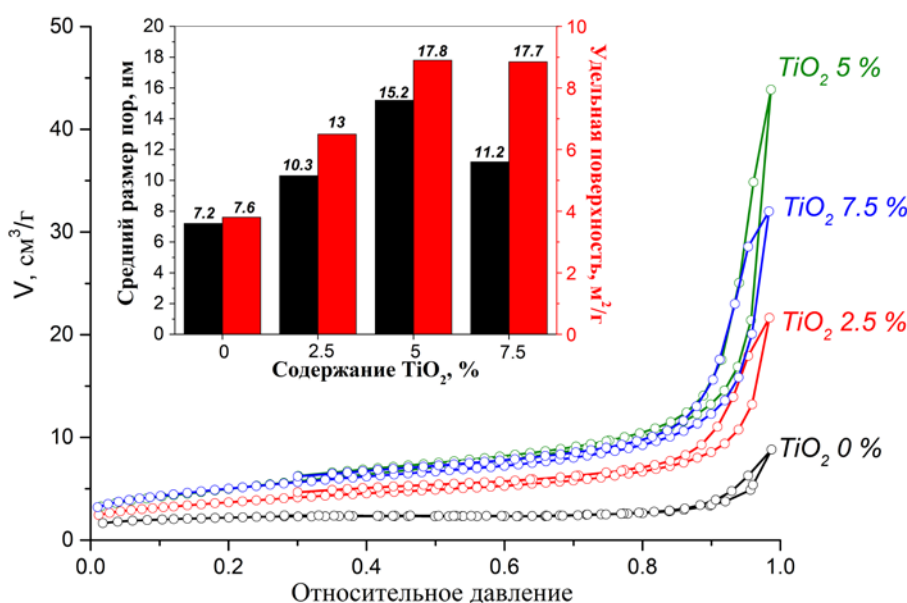


Рис. 5. Изотермы адсорбции-десорбции N_2 нанокмозитов of $PrFeO_3-TiO_2$ в зависимости от содержания TiO_2 . Вставка показывает удельную площадь поверхности и средний размер пор образцов

ли 10.3 нм и 13 м²/г, TiO_2 -5 и TiO_2 -7.5 – 15.2 нм и 17.8 м²/г, 11.2 нм и 17.7 м²/г соответственно. Ранее в работе [25] было показано, что в аналогичных случаях увеличение среднего размера пор и площади удельной поверхности при переходе к композиту может быть связано как с подавлением роста кристаллов основной фазы ($PrFeO_3$), так и с более высокой удельной поверхностью вторичной фазы (TiO_2), доля которой растет. Однако при повышении этой доли до 7.5 % рост удельной поверхности и среднего размера пор останавливается, что объясняется усилением агрегационных процессов и блокировкой части пор частицами TiO_2 [36].

3.6. УФ-видимая спектроскопия диффузного отражения

Для определения края полосы оптического поглощения и ширины запрещенной зоны полученных нанокмозитных порошков $PrFeO_3-TiO_2$, а также чистого $PrFeO_3$, была проведена спектроскопия диффузионного отражения в УФ-видимой области, результаты которой представлены на рис. 6.

По спектрам диффузного отражения, представленным на рис. 6а, видно, что для всех подготовленных образцов характерна широкая полоса поглощения от 500 до 800 нм, соответствующая видимой области излучения. Край полосы поглощения для чистого $PrFeO_3$ находится в области чуть более длинных длин волн, чем для нанокмозитов $PrFeO_3-TiO_2$, и незначительно

уменьшается в следующей последовательности TiO_2 -5 % > TiO_2 -7.5 % > TiO_2 -2.5 %.

По данным спектров оптического поглощения образцов при помощи преобразования к функции Кубелки–Мунка, были построены графики в координатах Таука для определения ширины запрещенной зоны (рис. 6б). Значения ширины запрещенной зоны определялись по касательным линиям зависимостей относительно энергии фотона [27, 37]. Для чистого ортоферрита празеодима значение ширины запрещенной зоны составило 2.11 эВ, что хорошо согласуется с результатами предыдущих исследований [10, 38]. Для образцов, содержащих анатазную фазу TiO_2 , наблюдается незначительное возрастание значений ширины запрещенной зоны с 2.11 до 2.26 эВ, однако это изменение находится в рамках погрешности анализа и способа определения данной величины. Поскольку в случае внедрения титана в структуру ортоферрита празеодима наблюдалось бы существенное изменение величины E_g , а в нашем случае им можно пренебречь, то полученные результаты хорошо согласуются с данными рентгеновской дифракции и Рамановской спектроскопии, еще раз подтверждая существование фаз $PrFeO_3$ и TiO_2 в нанокмозите в виде отдельных фаз.

3.7. Анализ фентоноподобной каталитической активности

На основании результатов СЭМ, адсорбционно-структурного анализа и спектроскопии диф-

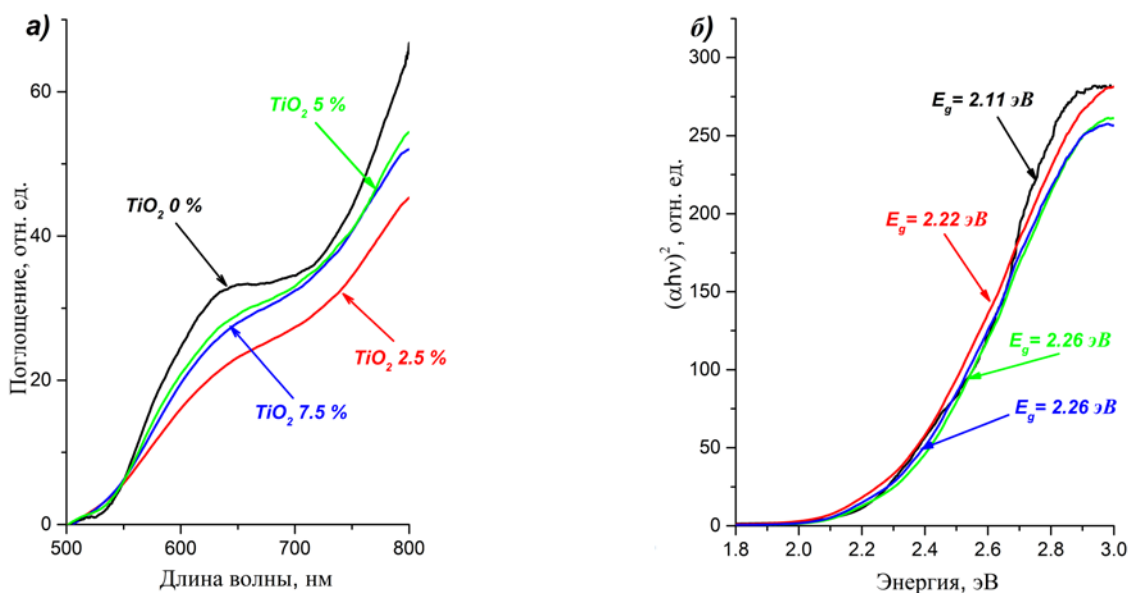


Fig. 6. УФ-видимые спектры образцов PrFeO_3 и $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ (а) и соответствующие графики в координатах Таука (б)

фузного отражения был сделан вывод, что полученные порошки PrFeO_3 и $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ могут быть перспективными в качестве основы фотокатализаторов. Поэтому их функциональные свойства были исследованы в фотокаталитическом процессе фентоноподобного окисления метилового фиолетового под действием видимого света. Результаты этих исследований приведены на рис. 7.

На рис. 7а изображены типичные спектры поглощения раствора метилового фиолетового после проведения обзорного фотокаталитического теста с участием PrFeO_3 и $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ при фиксированных условиях проведения. Из этих результатов следует, что самой высокой каталитической активностью обладает образец $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2\text{-5\%}$, для которого по результа-

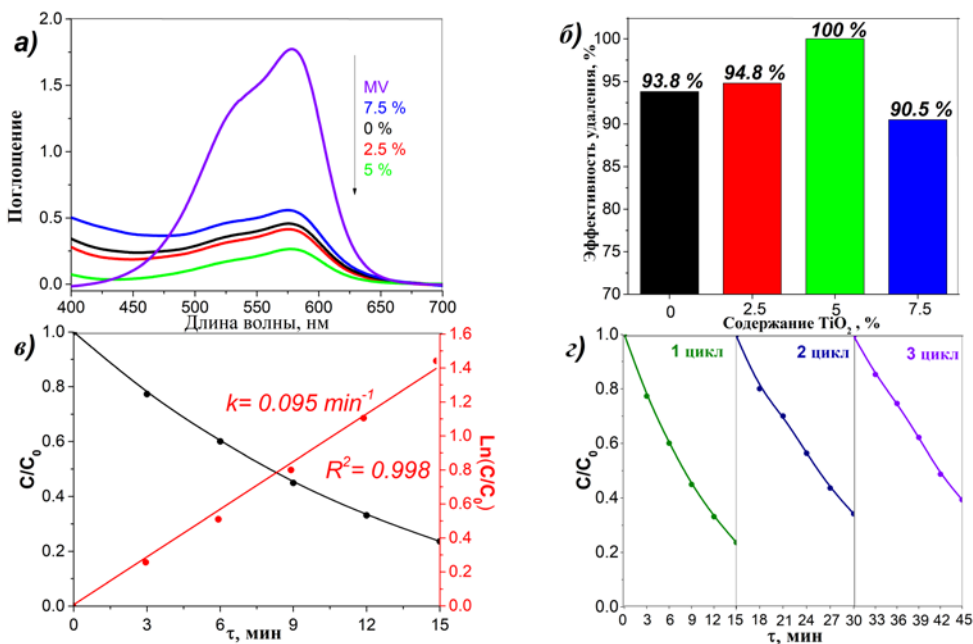


Рис. 7. УФ-видимые спектры поглощения метилового фиолетового в процессе фотофентоноподобного окисления (а); эффективность удаления красителя в присутствии PrFeO_3 и $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ в зависимости от содержания TiO_2 (б); концентрация МФ и кинетические кривые образцов $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2\text{-5\%}$ (в); циклическая стабильность $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2\text{-5\%}$ (г)

там низкотемпературно адсорбционного анализа установлены наибольшие значения удельной поверхности и среднего размера пор (17.8 м²/г и 15.2 нм) среди всей серии образцов. Очевидно, что более высокая активность в данном случае достигается за счет большей доступной поверхности, большего суммарного количества активных центров, облегченного доступа реагентов и удаления продуктов реакции из поровой структуры нанокompозита [23–25]. Однако нанокompозиционный фотокатализатор PrFeO₃-TiO₂-7.5 %, обладающий большими значениями удельной поверхности и средним размером пор (17.7 м²/г и 11.2 нм) по сравнению с образцами PrFeO₃ и PrFeO₃-TiO₂-2.5 %, проявляет среди них наименьшую фотокаталитическую активность. В данном случае снижение эффективности удаления красителя может быть связано со снижением эффективности абсорбции излучения фотокативным PrFeO₃ за счет его экранирования частицами TiO₂, находящемся на поверхности более крупных частиц ортоферрита празеодима (рис. 8). Тем самым может подавляться процесс генерации окислительных радикалов из молекул воды (H₂O → ·OH) в ходе фотофентоноподобной реакции (рис. 8), что ранее отмечалось в работах [21, 39]. При этом увеличение фотокаталитической активности нанопорошков на основе ортоферрита празеодима при добавлении TiO₂ объясняется образованием гетероперехода, который позволяет носителям заряда стекать на вторую фазу и снижать негативное влияние обратной рекомбинации электронно-дырочных пар [19]. Таким образом, каталитическая активность образцов снижается в ряду TiO₂-5 % > TiO₂-2.5 % > TiO₂-0 % > TiO₂-7.5 % и оптимум положительного влияния от введения TiO₂ на фотокаталитическую активность

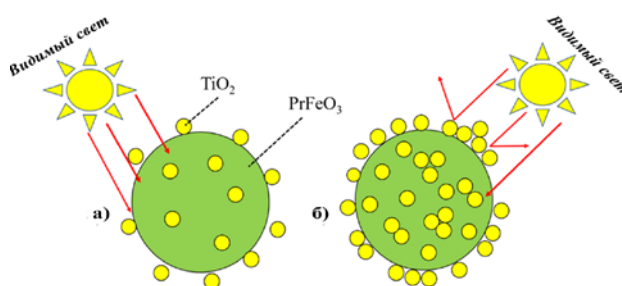


Рис. 8. Схематическое представление эффекта экранирования наночастиц PrFeO₃ наночастицами TiO₂ при поглощении нанокompозитом видимого света при малом (а) и большом (б) содержании TiO₂

нанокompозита наблюдается при его содержании в 5 %.

Для образца PrFeO₃-TiO₂-5 %, обеспечивающего 100 % фотодеградации МФ при указанных ранее условиях эксперимента, были проведены кинетические исследования и полученные результаты представлены на рис. 7в. По мере увеличения времени облучения раствора относительная концентрация красителя закономерно снижается, и по своей форме кинетическая зависимость соответствует псевдо-первому порядку реакции. Константа скорости данного процесса рассчитывалась на основе линейризации кинетической зависимости в логарифмических координатах и составила 0.095 мин⁻¹. При сравнении полученных результатов с результатами фотокаталитических тестов других нанокристаллических ортоферритов (табл. 1) было показано, что образец PrFeO₃-TiO₂-5 % превосходит наилучшие из известных в литературе аналоги.

Необходимым условием для дальнейшего практического применения фотокатализаторов является их высокая стабильность и циклическая воспроизводимость результатов. Изучение ци-

Таблица 1. Сравнение фотокаталитических характеристик лучшего нанокompозитного катализатора PrFeO₃-TiO₂ с характеристиками других фотокатализаторов на основе ортоферритов с использованием литературных данных

№	Фотокатализатор	Метод синтеза	Ширина запрещенной зоны, эВ	Источник света	Загрязнитель	K, мин ⁻¹	Ссылка
1	EuFeO ₃ наночастицы	Золь-гель	2.22	Ксенон	Родамин В	0.002	[23]
2	YbFeO ₃ нанопорошок	Растворное горение	2.05	LED	Метилловый фиолетовый	0.004	[19]
3	BiFeO ₃ нанопорошок	Золь-гель	2.21	Солнце	Хромазурол В	0.009	[40]
4	PrFeO ₃ -TiO ₂ -5 % нанокompозит	Растворное горение	2.22	Ксенон	Метилловый фиолетовый	0.095	Эта работа

клического фоторазложения красителя МФ под действием видимого света в присутствии образца $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ -5 % проводилось при тех же условиях, что и кинетическое исследование. Результаты исследования циклической стабильности (рис. 7г) указывает на то, что после трех циклов процесса фотодегградации метилового фиолетового наблюдается лишь незначительная потеря фотокаталитической активности образца, что подтверждает его высокую стабильность функционирования в выбранных условиях. Незначительное снижение фотокаталитической активности может быть связано с физической потерей катализатора при его отделении от исходного раствора. Совокупность полученных результатов каталитического тестирования позволяет рассматривать нанокompозитные порошки $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ в качестве перспективной основы эффективных катализаторов для процессов фото-фентоноподобного окисления органических загрязнителей в водных средах.

4. Заключение

В рамках исследования методом глицинитратного горения с последующей термообработкой на воздухе были успешно синтезированы нанокompозитные пористые материалы на основе $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ с различным массовым содержанием TiO_2 (0–7.5 %). Показано, что полученные порошки содержат нанокристаллы орторомбического PrFeO_3 и ультрадисперсную фазу TiO_2 со структурой анатаза. Выявлено, что на средний размер кристаллитов, значения удельной поверхности, среднего объема пор образцов значительное влияние оказывает содержание TiO_2 , который при рассмотренных концентрациях подавляет рост нанокристаллов PrFeO_3 и увеличивает общую пористость нанокompозита. Установлено, что количество добавление TiO_2 практически не влияет на значения ширины запрещенной зоны, что подтверждает образование в результате синтеза композита из двух независимых фаз PrFeO_3 и TiO_2 . На примере фентоноподобного окисления метилового фиолетового была изучена фотокаталитическая активность синтезированных нанокompозиционных образцов. Установлено, что оптимальное содержание TiO_2 в нанокompозите составляет 5 % мас., что обеспечивает 100 % удаление метилового фиолетового из водного раствора. По сравнению с чистыми катализаторами на основе других ортоферритов полученные в данной работе нанокompозиты $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ проявля-

ют более высокую фотокаталитическую активность. На этом основании полученные нанопорошки могут быть использованы в качестве перспективной основы фотокатализаторов для современных процессов очистки сточных вод.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Zhou Z., Guo L., Yang H., Liu Q., Ye F. Hydrothermal synthesis and magnetic properties of multiferroic rare-earth orthoferrites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;583: 21–31. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.129>
2. Lü X., Xie J., Shu H., Liu J., Yin C., Lin J. Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline YFeO_3 and study of its photoactivity. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. 2007;138(3): 289–292. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.01.003>
3. Martinson K. D., Ivanov V. A., Chebanenko M. I., Panchuk V. V., Semenov V. G., Popkov V. I. Facile combustion synthesis of TbFeO_3 nanocrystals with hexagonal and orthorhombic structure. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2019;10(6): 694–700. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-6-694-700>
4. Ding J., Lü X., Shu H., Xie J., Zhang H. Microwave-assisted synthesis of perovskite ReFeO_3 (Re: La, Sm, Eu, Gd) photocatalyst. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. 2010;171(1-3): 31–34. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.03.050>
5. Nguyen A. T., Nguyen N. T., Mittova I. Y., Perov N. S., Mittova V. O., Hoang T. C., Nguyen V. M., Nguyen V. H., Pham V., Bui X. V. Crystal structure, optical and magnetic properties of PrFeO_3 nanoparticles prepared by modified co-precipitation method. *Processing and Application of Ceramics*. 2020;14(4): 355–361. <https://doi.org/10.2298/PAC2004355N>
6. Akbashev A. R., Semisalova A. S., Perov N. S., Kaul A. R. Weak ferromagnetism in hexagonal orthoferrites RFeO_3 (R = Lu, Er-Tb). *Applied Physics Letters*. 2011;99(12): 2011–2014. <https://doi.org/10.1063/1.3643043>
7. Tugova E., Yastrebov S., Karpov O., Smith R. NdFeO_3 nanocrystals under glycine nitrate combustion

formation. *Journal of Crystal Growth*. 2017;467: 88–92. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.03.022>

8. Martinson K. D., Kondrashkova I. S., Omarov S. O., Sladkovskiy D. A., Kiselev A. S., Kiseleva T. Y., Popkov V. I. Magnetically recoverable catalyst based on porous nanocrystalline HoFeO_3 for processes of n-hexane conversion. *Advanced Powder Technology*. 2020;31(1): 402–408. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.10.033>

9. Nguyen A. T., Nguyen V. Y., Mittova I. Ya., Mitova V. O., Viryutina E. L., Hoang C. Ch. T., Nguyen Tr. L. T., Bui X. V., Do T. H. Synthesis and magnetic properties of PrFeO_3 nanopowders by the co-precipitation method using ethanol. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2020;11(4): 468–473. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-4-468-473>

10. Li L., Zhang M., Tian P., Gu W., Wang X. Synergistic photocatalytic activity of LnFeO_3 ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Y}$) perovskites under visible light illumination. *Ceramics International*. 2014;40(9): 13813–13817. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.097>

11. Freeman E., Kumar S., Thomas S. R., Pickering H., Fermin D. J., Eslava S. PrFeO_3 photocathodes prepared through spray pyrolysis. *ChemElectroChem*. 2020;7(6): 1365–1372. <https://doi.org/10.1002/celec.201902005>

12. Tang P., Xie X., Chen H., Lv C., Ding Y. Synthesis of nanoparticulate PrFeO_3 by sol-gel method and its visible-light photocatalytic activity. *Ferroelectrics*. 2019;546(1): 181–187. <https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1592470>

13. Qin C., Li Z., Chen G., Zhao Y., Lin T. Fabrication and visible-light photocatalytic behavior of perovskite praseodymium ferrite porous nanotubes. *Journal of Power Sources*. 2015;285: 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.096>

14. Thirumalairajan S., Girija K., Ganesh I., Mangalaraj D., Viswanathan C., Balamurugan A., Ponpandian N. Controlled synthesis of perovskite LaFeO_3 microsphere composed of nanoparticles via self-assembly process and their associated photocatalytic activity. *Chemical Engineering Journal*. 2012;209: 420–428. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.012>

15. Rusevova K., Köferstein R., Rosell M., Richnow H. H., Kopinke F. D., Georgi A. LaFeO_3 and BiFeO_3 perovskites as nanocatalysts for contaminant degradation in heterogeneous Fenton-like reactions. *Chemical Engineering Journal*. 2014;239: 322–331. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.025>

16. Kondrashkova I. S., Martinson K. D., Zakharova N. V., Popkov V. I. Synthesis of nanocrystalline HoFeO_3 photocatalyst via heat treatment of products of glycine-nitrate combustion. *Russian Journal of General Chemistry*. 2018;88(12): 2465–2471. <https://doi.org/10.1134/S1070363218120022>

17. Wen W., Wu J. M. Nanomaterials via solution combustion synthesis: A step nearer to controllability. *RSC Advances*. 2014;4(101): 58090–58100. <https://doi.org/10.1039/c4ra10145f>

18. Popkov V. I., Martinson K. D., Kondrashkova I. S., Enikeeva M. O., Nevedomskiy V. N., Panchuk V. V., Semenov V. G., Volkov M. P., Pleshakov I. V. SCS-assisted production of EuFeO_3 core-shell nanoparticles: formation process, structural features and magnetic behavior. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;859: 157812. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157812>

19. Tikhanova S. M., Lebedev L. A., Martinson K. D., Chebanenko M. I., Buryanenko I. V., Semenov V. G., Nevedomskiy V. N., Popkov V. I. Synthesis of novel heterojunction $\text{h-YbFeO}_3/\text{o-YbFeO}_3$ photocatalyst with enhanced Fenton-like activity under visible-light. *New Journal of Chemistry*. 2021;45(3): 1541–1550. <https://doi.org/10.1039/D0NJ04895J>

20. Mir F. A., Sharma S. K., Kumar R. Magnetizations and magneto-transport properties of Ni-doped PrFeO_3 thin films. *Chinese Physics B*. 2014;23(4): 048101. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/23/4/048101>

21. Rehman F., Sayed M., Khan J. A., Shah L. A., Shah N. S., Khan H. M., Khattak R. Degradation of crystal violet dye by fenton and photo-fenton oxidation processes. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie*. 2018;232(12): 1771–1786. <https://doi.org/10.1515/zpch-2017-1099>

22. Luo W., Zhu L., Wang N., Tang H., Cao M., She Y. Efficient removal of organic pollutants with magnetic nanoscaled BiFeO_3 as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst. *Environmental Science and Technology*. 2010;44(5): 1786–1791. <https://doi.org/10.1021/es903390g>

23. Ju L., Chen Z., Fang L., Dong W., Zheng F., Shen M. Sol-gel synthesis and photo-Fenton-like catalytic activity of EuFeO_3 nanoparticles. *Journal of the American Ceramic Society*. 2011;94(10): 3418–3424. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04522.x>

24. Shi S., Xu J., Li L. Preparation and photocatalytic activity of ZnO nanorods and $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ nanocomposites. *Main Group Chemistry*. 2017;16(1): 47–55. <https://doi.org/10.3233/MGC-160224>

25. Kim J. Y., Kang S. H., Kim H. S., Sung Y. E. Preparation of highly ordered mesoporous $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ and its application in dye-sensitized solar cells. *Langmuir*. 2010;26(4): 2864–2870. <https://doi.org/10.1021/la902931w>

26. Cam T. S., Vishnevskaya T. A., Omarov S. O., Nevedomskiy V. N., Popkov V. I. Urea-nitrate combustion synthesis of CuO/CeO_2 nanocatalysts toward low-temperature oxidation of CO: the effect of Red/Ox ratio. *Journal of Materials Science*. 2020;55(26): 11891–11906. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04857-3>

27. Faisal M., Harraz F. A., Ismail A. A., El-Toni A. M., Al-Sayari S. A., Al-Hajry A., Al-Assiri M. S. Novel mesoporous NiO/TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity under visible light illumination. *Ceramics International*. 2018;44(6): 7047–7056. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.140>
28. Mu J., Chen B., Zhang M., Guo Z., Zhang P., Zhang Z., Sun Y., Shao C., Liu Y. Enhancement of the visible-light photocatalytic activity of In₂O₃-TiO₂ nanofiber heteroarchitectures. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2012;4(1): 424–430. <https://doi.org/10.1021/am201499r>
29. Yu H., Yu J., Cheng B. Photocatalytic activity of the calcined H-titanate nanowires for photocatalytic oxidation of acetone in air. *Chemosphere*. 2007;66(11): 2050–2057. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.09.080>
30. Boulbar E. Le, Millon E., Cachoncinlle C., Hakim B., Ntsoenzok E. Optical properties of rare-earth-doped TiO₂ anatase and rutile thin films grown by pulsed-laser deposition. *Thin Solid Films*. 2013;553: 13–16. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.032>
31. Ismail A. A., Bahnemann D. W. Mesoporous titania photocatalysts: Preparation, characterization and reaction mechanisms. *Journal of Materials Chemistry*. 2011;21(32): 11686–11707. <https://doi.org/10.1039/c1jm10407a>
32. Yadav H. M., Kolekar T. V., Barge A. S., Thorat N. D., Delekar S. D., Kim B. M., Kim B. J., Kim J. S. Enhanced visible-light photocatalytic activity of Cr³⁺-doped anatase TiO₂ nanoparticles synthesized by sol-gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2015;27(1): 526–534. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3785-6>
33. Rozenberg G. K., Pasternak M. P., Xu W. M., Dubrovinsky L. S., Carlson S., Taylor R. D. Consequences of pressure-instigated spin crossover in RFeO₃ perovskites; a volume collapse with no symmetry modification. *Europhysics Letters*. 2005;71(2): 228–234. <https://doi.org/10.1209/epl/i2005-10071-9>
34. Kotlovanova N. E., Matveeva A. N., Omarov S. O., Sokolov V. V., Akbaeva D. N., Popkov V. I. Formation and acid-base surface properties of highly dispersed η-Al₂O₃ nanopowders. *Inorganic Materials*. 2018;54(4): 392–400. <https://doi.org/10.1134/S0020168518040052>
35. Khaliullin S. M., Zhuravlev V. D., Ermakova L. V., Buldakova L. Y., Yanchenko M. Y., Porotnikova N. M. Solution combustion synthesis of ZnO using binary fuel (glycine + citric acid). *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2019;28(4): 226–232. <https://doi.org/10.3103/S1061386219040058>
36. Ismail A. A., Robben L., Bahnemann D. W. Study of the efficiency of UV and visible-light photocatalytic oxidation of methanol on mesoporous RuO₂-TiO₂ nanocomposites. *ChemPhysChem*. 2011;12(5): 982–991. <https://doi.org/10.1002/cphc.201000936>
37. Peymani-Motlagh S. M., Sobhani-Nasab A., Rostami M., Sobati H., Eghbali-Arani M., Fasihi-Ramandi M., Ganjali M. R., Rahimi-Nasrabadi M. Assessing the magnetic, cytotoxic and photocatalytic influence of incorporating Yb³⁺ or Pr³⁺ ions in cobalt-nickel ferrite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019;30(7): 6902–6909. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01005-9>
38. Abdellahi M., Abhari A. S., Bahmanpour M. Preparation and characterization of orthoferrite PrFeO₃ nanoceramic. *Ceramics International*. 2016;42(4): 4637–4641. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.027>
39. Goldstein S., Meyerstein D. Comments: on the mechanism of the Fenton-like reaction. *Accounts of Chemical Research*. 1999;32(7): 547–550. <https://doi.org/10.1021/ar9800789>
40. Ćirković J., Radojković A., Luković Golić D., Tasić N., Ćizmić M., Branković G., Branković Z. Visible-light photocatalytic degradation of Mordant Blue 9 by single-phase BiFeO₃ nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(1): 104587. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104587>

Информация об авторах

Сероглазова Анна Сергеевна, студент кафедры физической химии, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (университет), Российская Федерация; лаборант, Физико-Технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Российская Федерация, e-mail: annaseroglazova@yandex.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3304-9068>.

Чебаненко Мария Игоревна, м. н. с. лаборатории материалов и процессов водородной энергетики, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Российская Федерация, e-mail: m_chebanenko@list.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1461-579X>.

Попков Вадим Игоревич, к. х. н., вед. н. с., заведующий лабораторией материалов и процессов водородной энергетики, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Российская Федерация, e-mail: vip-07@yandex.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8450-4278>.

Поступила в редакцию 11.08.2021; одобрена после рецензирования 23.09.2021; принята к публикации 15.11.2021; опубликована онлайн 25.12.2021.