

Д.С. ШТАРЕВ, А.В. ШТАРЕВА, Н.В. БЕРДНИКОВ

О перспективах фотокаталитического восстановления металлов из природных и техногенных растворов

Обсуждаются результаты экспериментов по фотокаталитическому восстановлению металлов из растворов в присутствии фотокатализаторов видимого света на основе висмутатов щелочноземельных металлов. Показано, что наибольшее количество изученных металлов успешно восстанавливается из растворов в присутствии $\text{Ca}_3\text{Bi}_4\text{O}_{26}$. Наименее подверженными фотокаталитическому восстановлению оказались Li, B, Na, Al, Ca, Fe, Ba, W, Re. Наименее эффективным для восстановления металлов из растворов при данных условиях эксперимента оказался фотокатализатор $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$. Обоснована перспективность фотокатализа для селективного восстановления и выделения ниобия и тантала из водных растворов. Большинство элементов после восстановления удаляются из раствора, по-видимому, оседая на фотокатализаторе и стенках реактора. Восстановленное золото коагулирует в частицы, образующие в растворе взвесь.

Результаты экспериментов свидетельствуют о перспективности исследования фотокатализаторов видимого света на основе висмутатов щелочноземельных металлов для разработки технологий очистки природных и техногенных растворов с получением из них ценных компонентов.

Ключевые слова: восстановление металлов из растворов, фотокатализаторы видимого света, висмутаты щелочноземельных металлов.

About perspectives of photocatalytic reduction of metals from natural and man-made solutions.
D.S. SHTAREV, A.V. SHTAREVA, N.V. BERDNIKOV (Yu.A. Kosygin Institute of Tectonics and Geophysics, FEB RAS, Khabarovsk).

The results of experiments on the photocatalytic reduction of metals from solutions in the presence of visible light photocatalysts based on bismuthates of alkaline earth metals are discussed. It is shown that the largest number of studied metals is successfully reduced from solutions in the presence of $\text{Ca}_3\text{Bi}_4\text{O}_{26}$. The least prone to photocatalytic reduction were Li, B, Na, Al, Ca, Fe, Ba, W, Re. The $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$ photocatalyst was the least effective for the recovery of metals from solutions under these experimental conditions. The prospects of photocatalysis for the selective reduction and isolation of niobium and tantalum from aqueous solutions are justified. Most of the elements after recovery are removed from the solution, apparently, deposited on the photocatalyst and the walls of the reactor. Reduced gold coagulates into particles, forming a suspension in solution.

The experimental results indicate the promise of research on visible-light photocatalysts based on bismuthates of alkaline earth metals for the development of technologies for the purification of natural and man-made solutions to produce valuable components from them.

Key words: reduction of metals from solutions, visible-light photocatalysts, bismuthates of alkaline earth metals.

Введение

Большое количество производственных процессов связано с образованием водных растворов, содержащих значительные количества химических элементов. Эти

*ШТАРЕВ Дмитрий Сергеевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, ШТАРЕВА Анна Владимировна – научный сотрудник, БЕРДНИКОВ Николай Викторович – кандидат геолого-минералогических наук, заместитель директора (Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН, Хабаровск). *E-mail: shtarev@mail.ru

растворы зачастую экологически опасны и подлежат очищению. В то же время они – потенциальный источник многих ценных компонентов, поэтому разработка эффективных технологий выделения этих компонентов из растворов является актуальной.

Одна из основных категорий таких растворов – рудничные (шахтные) воды, объем которых варьирует от десятков до нескольких тысяч кубометров в час. Их состав зависит от вида разрабатываемого полезного ископаемого. Так, на полиметаллических месторождениях воды обычно обогащены медью, цинком, свинцом и другими металлами. Большое количество минерализованных вод формируется в хвостохранилищах и в отвалах горных выработок, при сбросах вод обогатительных фабрик, как результат деятельности термальных источников в областях вулканической деятельности.

Для очистки минерализованных вод применяется широкий спектр методов [2–4, 6, 7]. При этом перспективными являются методы селективного выделения определенных компонентов, существенно упрощающие дальнейшую процедуру их очистки [5].

В настоящей статье исследована возможность выделения металлов из водных растворов с помощью фотокаталитического восстановления.

Впервые о фотокаталитическом восстановлении металлов из растворов сообщила группа Эмиля Баура из физико-химической лаборатории технологического института Цюриха в 1925 г. [8]. В этой работе использовался водный раствор нитрата серебра, в

который был добавлен порошок оксида цинка. Баур и Перрет показали, что при облучении такой суспензии светом с энергией, превосходящей ширину запрещенной зоны оксида цинка, происходит образование металлического серебра.

В основе эксперимента Баура лежат фотокаталитические процессы, суть которых схематично показана на рис. 1.

Если облучать полупроводниковый фотокатализатор 1 излучением 2 с энергией, большей, чем энергия ширины его запрещенной зоны, происходит генерация фотоэлектронов 3 и фотодырок 4. Часть ионов металла (Me^+), находящихся в водном растворе, адсорбируется на поверхности полупроводникового

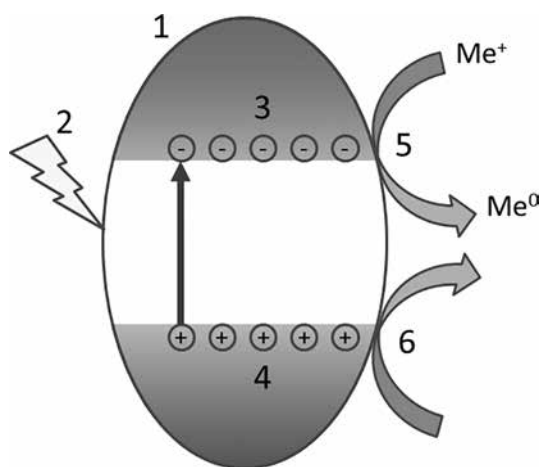
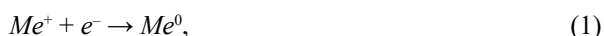


Рис. 1. Схема протекания фотокаталитических процессов. Пояснения в тексте

фотокатализатора. Если потенциал фотоэлектрона 3 в зоне проводимости окажется больше, чем потенциал восстановления металла, становится возможна восстановительная полуреакция 5:



в результате которой происходит восстановление ионов металлов.

Для успешного осуществления фотокаталитической реакции необходимо параллельное протекание как восстановительной полуреакции 5, так и окислительной полуреакции 6. В качестве такой полуреакции в водной среде может выступать образование гидроксилрадикала из гидроксильной группы или из воды, а также образование перекиси водорода из воды и растворенного кислорода.

Соответственно, принципиальная возможность и эффективность фотокаталитического восстановления в растворе определяется рядом факторов, среди которых:

- ширина запрещенной зоны полупроводникового фотокатализатора;
- потенциал потолка валентной зоны полупроводникового фотокатализатора;

потенциал дна зоны проводимости полупроводникового фотокатализатора;
потенциал восстановления металла;
возможность осуществления окислительной полуреакции.

В данной работе исследуется принципиальная возможность использования фотокатализаторов на основе висмутатов щелочноземельных металлов для восстановления металлов из ионных растворов. В качестве объектов исследования выбраны $\text{Ca}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$, $\text{Ca}_5\text{Bi}_{14}\text{O}_{26}$, $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}$, $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$ и BaBi_2O_4 , оказавшиеся перспективными по итогам теоретических оценок [9] или показавшие высокую фотокаталитическую активность в ходе экспериментальных исследований [9, 10].

Экспериментальная часть

Получение висмутатов щелочноземельных металлов

Для получения висмутатов кальция применялся метод пиролитического синтеза. В качестве прекурсоров использовались химически чистые (чистотой более 99 %) пентагидрат нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, тетрагидрат нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и сорбит $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$. Эти прекурсоры смешивались и перетирались до образования прозрачного вязкого раствора. При этом массы нитратов кальция и висмута рассчитывались исходя из их молярных соотношений в итоговом висмутате кальция. Масса использованного сорбита в полтора раза превосходила расчетную массу итогового висмутата кальция. Вязкий раствор оставляли на сутки при комнатной температуре. На этом этапе происходило нитрование сорбита, сопровождающееся превращением прозрачной вязкой жидкости в желтую твердую пенистую массу, которая затем перетиралась для гомогенизации и подвергалась пиролизу при 200 °С для разложения органической составляющей. Отжиг остаточного пиролитического углерода проводили путем поэтапной изотермической выдержки при 450, 500, 550, 600 °С в течение 1 ч на каждом этапе. Итоговая термообработка для синтеза целевых фаз проводилась при 650–700 °С в течение 24 ч. Для получения $\text{Ca}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ молярное соотношение нитрата кальция к нитрату висмута составляло 1 : 1, для получения $\text{Ca}_5\text{Bi}_{14}\text{O}_{26}$ – 1 : 2,8.

Висмутаты стронция получали методом твердофазного синтеза [11]. В качестве прекурсоров использовались химически чистые (чистотой более 99 %) оксид висмута Bi_2O_3 и нитрат стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, которые смешивались в стехиометрических соотношениях и перетирались в агатовой ступке в присутствии абсолютного этилового спирта. Для получения висмутата стронция $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$ молярное соотношение нитрата стронция к оксиду висмута составляло 3 : 2, для $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}$ – 3 : 1. Затем смесь прекурсоров подвергали двустадийному отжигу на воздухе. На первой стадии (24 ч при 650 °С) нитрат стронция разлагался до оксида стронция, на второй стадии (для $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$ – 700 °С, для $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}$ – 775 °С в течение 72 ч) происходило формирование целевой фазы висмутата стронция.

Для получения висмутата бария также применяли метод твердофазного синтеза [9]. В качестве прекурсоров использовали химически чистые (чистотой более 99 %) оксид висмута Bi_2O_3 и нитрат бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Прекурсоры смешивались и перетирались в молярном соотношении нитрата бария к оксиду висмута 0,15 : 0,85 в агатовой ступке в присутствии абсолютного этилового спирта. Затем смесь подвергалась двустадийному отжигу на воздухе. На первой стадии (12 ч при 650 °С) нитрат бария разлагался до оксида бария, на второй стадии (72 ч при 750 °С) происходило формирование целевой фазы висмутата бария.

Зонная структура висмутатов щелочноземельных металлов

Зонная структура исследуемых в данной работе висмутатов щелочноземельных металлов была экспериментально определена ранее [10, 11]. Схематически положения потолка валентной зоны и дна зоны проводимости для этих висмутатов представлены на рис. 2.

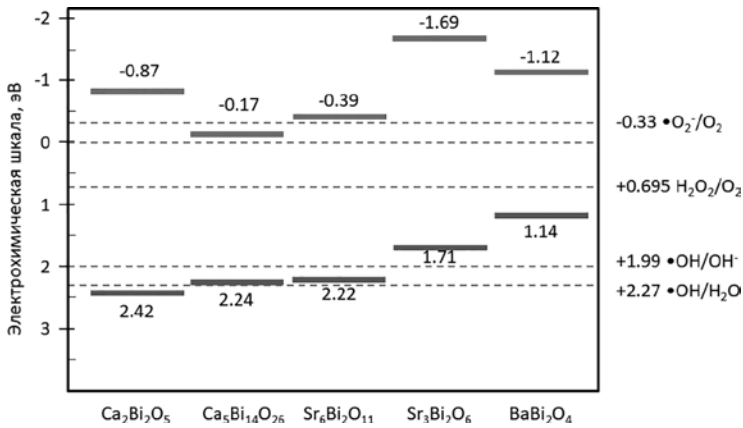


Рис. 2. Положения потолка валентной зоны и дна зоны проводимости исследуемых висмутатов щелочно-земельных металлов на диаграмме состояний с использованием электрохимической шкалы потенциалов. Сплошные линии и цифры около них – потенциалы потолка валентной зоны (нижние) и дна зоны проводимости (верхние). Пунктирные линии и цифры около них – потенциалы осуществления основных фотокаталитических реакций в водной среде

Из рис. 2 видно, что выбранные материалы обладают различной шириной запрещенной зоны (от 2,41 эВ для Ca₅Bi₁₄O₂₆ до 3,4 эВ для Sr₃Bi₂O₆), а также различными потенциалами потолка валентной зоны (от 2,42 эВ для Ca₂Bi₂O₅ до 1,14 эВ для BaBi₂O₄) и дна зоны проводимости (от -0,17 эВ для Ca₅Bi₁₄O₂₆ до -1,69 эВ для Sr₃Bi₂O₆).

Также на рис. 2 приведены потенциалы реакций с участием фотоэлектронов или фотодырок с образованием активных частиц, обуславливающих фотокаталитическую активность различных фотокатализаторов.

Определение эффективности фотокаталитического восстановления металлов

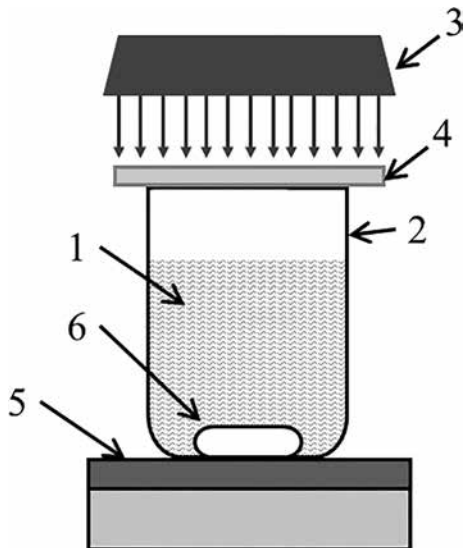


Рис. 3. Схема фотокаталитического реактора, использованного при исследовании фотокаталитического восстановления металлов из растворов. Пояснения в тексте

Ниже (рис. 3) представлена схема фотокаталитического реактора, который использовался при исследовании фотокаталитического восстановления металлов.

Суспензия 1, содержащая водный раствор ионов различных металлов и исследуемый фотокатализатор, помещалась в стеклянный реактор периодического типа 2. В типичном эксперименте для получения суспензии использовали 50 мл водного раствора ионов элементов и 50 мг исследуемого фотокатализатора. В качестве водного раствора применяли стандартные растворы производства Перкин Элмер для масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) № 2-5, разведенные таким образом, чтобы концентрация ионов каждого из металлов в растворе составляла 40 мкг/л.

Источником излучения 3 служила металлогалогенная лампа HQI-TS 150 W/NDL

(OSRAM) мощностью 150 Вт. Для предотвращения испарения воды в ходе эксперимента, а также для отсекаания УФ-составляющей излучения использовался светофильтр 4 с длиной волны пропускания более 310 нм.

Для поддержания гомогенности суспензии в течение всего эксперимента использовалась магнитная мешалка 5 с частотой вращения 360 об/мин и сцепленный с ней якорь 6, помещенный в реактор.

Перед облучением суспензии выдерживали в темноте при постоянной температуре эксперимента не менее 60 мин для достижения адсорбционно-десорбционного равновесия. Затем суспензии подвергались непрерывному облучению в течение 4 ч. После облучения из общего объема суспензии отбирали аликвоты, которые затем пропускали через фильтр с диаметром поры 0,45 мкм. Концентрации химических элементов в растворе до и после фотокаталитического восстановления определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (прибор ELAN 9000, Перкин Элмер). Принималось, что уменьшение концентрации металла в растворе в основном связано с его восстановлением.

Степень превращения элемента в присутствии каждого из фотокатализаторов, а также без использования катализатора рассчитывали по формуле

$$A(Me) = \frac{C_0(Me) - C_t(Me)}{C_0(Me)} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где $C_0(Me)$ – концентрация элемента Me в растворе перед облучением после установления адсорбционно-десорбционного равновесия, $C_t(Me)$ – концентрация элемента Me в растворе после облучения в присутствии фотокатализатора (или без фотокатализатора, для соответствующего случая). Возможное изменение концентрации Me элемента при фильтровании определяли по формуле, аналогичной (2).

Результаты и обсуждение

Результаты проведенного эксперимента по фотокаталитическому восстановлению металлов в присутствии фотокатализаторов на основе висмутатов щелочноземельных металлов даны в таблице.

Из приведенных в таблице данных видно, что практически все изученные висмутаты щелочноземельных металлов в той или иной мере обладают способностью к восстановлению металлов из ионных растворов. Наименее подверженными фотокаталитическому восстановлению оказались Li, B, Na, Al, Ca, Fe, Ba, W, Re. В то же время ряд ценных элементов (все лантаноиды, Tl, Pb, Th, U, Hf, Ta, Cd, Pd, Y, Ge, Cu, Ni, Co, Mn, Cr, Sc, V, Be) практически полностью выводятся из раствора фотокатализом на $Ca_3Bi_{14}O_{26}$. Это же можно сказать про фотокатализатор $BaBi_2O_4$ в отношении Au, Pt, Ir, Te, Sb, Mo, Nb и $Ca_2Bi_2O_5$ – в отношении Tl и Be. Наименее эффективным для восстановления изученных элементов из растворов при данных условиях эксперимента оказался фотокатализатор $Sr_3Bi_2O_6$.

Отдельные фотокатализаторы обнаруживают ярко выраженную селективность при восстановлении некоторых элементов из растворов. Так, эффективность восстановления тантала в присутствии $Ca_3Bi_{14}O_{26}$ превышает 95 %, в то время как весь ниобий при этом остается в растворе. Вследствие близости свойств химических соединений тантала и ниобия разделение этих ценных элементов является сложной задачей. До настоящего времени единственным промышленным способом разделения ниобия и тантала является способ дробной кристаллизации их комплексных фторидов, достаточно трудоемкий и связанный с использованием весьма агрессивных реагентов. Изучение процессов фотокатализа для селективного восстановления и выделения этих элементов из водных растворов представляется перспективным.

Результаты фотокаталитического восстановления металлов из раствора в присутствии фотокатализаторов на основе висмутатов щелочноземельных металлов

Элемент	Степень превращения элемента в присутствии фотокатализатора, %					Степень превращения элемента без использования катализатора, %	Изменение концентрации элемента при фильтровании, %
	$\text{Ca}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$	$\text{Ca}_3\text{Bi}_{10}\text{O}_26$	$\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}$	$\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$	BaBi_2O_4		
Li	1,85	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,79
Be	94,49	84,78	82,43	59,10	0,00	0,00	0,26
B	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	10,51	0,00	0,00	0,00	0,00	38,29	0,00
Mg	38,20	0,00	0,00	61,00	0,00	23,96	0,16
Al	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
P	10,08	1,71	4,42	10,78	63,71	0,81	1,09
K	11,18	6,22	7,93	2,28	0,00	34,45	0,00
Ca	17,91	0,00	0,00	0,00	0,00	15,58	0,00
Sc	19,77	95,84	0,00	0,00	0,00	0,00	0,99
Ti	25,69	86,06	29,28	0,00	80,55	0,00	0,00
V	10,84	92,35	31,00	0,00	44,31	0,00	2,04
Cr	0,00	96,60	83,50	0,00	0,00	0,00	0,91
Mn	29,45	98,67	86,17	0,00	0,00	0,00	2,03
Fe	26,82	0,00	3,08	2,19	0,00	0,00	0,00
Co	27,67	98,96	53,40	0,00	0,00	0,00	2,18
Ni	23,54	82,40	77,34	0,00	0,00	0,00	0,01
Cu	18,66	98,48	13,39	0,00	0,00	0,00	6,89
Zn	33,80	87,17	0,00	0,00	14,40	0,00	0,85
Ga	0,00	66,02	0,00	0,00	0,00	0,00	1,83
As	0,00	11,78	3,96	0,00	87,44	0,00	1,81
Rb	4,46	49,85	0,00	6,62	0,00	0,00	1,79
Sr	11,12	0,00	18,31	0,00	0,00	0,00	0,00
Y	69,39	99,99	0,00	0,00	0,00	0,00	2,12
Zr	0,00	74,84	58,16	0,00	84,89	0,00	1,50
Nb	0,00	0,00	49,75	0,00	98,67	0,82	1,58
Mo	0,00	0,00	69,51	0,00	93,09	0,00	1,97
Ru	44,63	0,00	4,60	0,00	84,22	0,00	1,59
Rh	0,00	85,50	0,00	0,00	80,23	0,00	0,91
Pd	0,00	97,21	0,00	0,00	52,08	0,00	1,90
Ag	0,00	82,85	0,00	0,00	0,00	0,00	35,37
Cd	0,00	100,00	71,22	0,00	0,00	0,00	0,72
Sn	31,13	62,60	0,00	23,14	90,51	0,00	0,87
Sb	0,00	0,00	89,27	0,00	96,94	0,00	0,82
Te	35,88	0,00	0,00	16,16	100,26	0,00	0,00
Cs	0,00	53,38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ba	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Элемент	Степень превращения элемента в присутствии фотокатализатора, %					Степень превращения элемента без использования катализатора, %	Изменение концентрации элемента при фильтровании, %
	$\text{Ca}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$	$\text{Ca}_3\text{Bi}_{14}\text{O}_{26}$	$\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}$	$\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$	BaBi_2O_4		
La	73,66	100,00	6,61	0,00	0,00	0,00	0,00
Ce	78,27	100,00	66,08	6,25	0,00	0,00	0,00
Pr	87,93	100,00	20,37	0,00	0,00	0,00	0,00
Nd	62,63	99,99	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sm	64,51	99,99	28,55	0,00	0,00	0,00	0,00
Eu	43,95	99,99	17,14	10,33	0,00	0,00	0,00
Gd	56,44	99,99	30,64	30,01	0,00	0,00	0,00
Tb	87,14	100,00	70,25	28,25	0,00	0,00	0,00
Dy	82,20	100,00	56,59	0,00	0,00	0,00	0,00
Ho	85,58	100,00	85,39	58,20	0,00	0,00	0,00
Er	82,49	100,00	64,68	0,00	0,00	0,00	0,00
Tm	81,53	100,00	84,68	47,18	0,00	0,00	0,25
Yb	61,16	100,00	52,30	4,48	0,00	0,00	0,39
Lu	85,82	100,00	79,14	21,99	0,00	0,00	0,54
Hf	21,98	99,36	73,74	49,30	78,44	0,00	0,00
Ta	0,00	95,32	71,76	0,00	69,66	43,44	0,00
W	0,00	0,00	0,00	0,00	27,04	2,32	0,00
Re	0,00	0,00	0,00	0,00	37,05	0,00	0,19
Ir	0,00	0,00	11,48	0,00	93,66	0,00	2,02
Pt	18,81	77,56	99,91	23,14	98,92	0,00	8,88
Au	0,00	0,00	56,24	0,00	98,12	0,00	69,16
Hg	0,00	32,88	0,00	0,00	86,18	0,00	0,00
Tl	95,13	91,74	64,44	90,85	0,00	6,65	0,00
Pb	62,86	98,99	16,96	0,00	0,00	0,00	0,00
Bi	66,64	0,00	0,00	17,31	0,00	0,00	0,00
Th	90,48	100,00	92,43	47,71	0,00	0,00	0,00
U	54,24	100,00	96,47	28,51	0,00	0,00	0,00

Особо следует подчеркнуть результат эксперимента по восстановлению золота. В присутствии фотокатализатора $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}$ восстанавливается больше половины его ионов, а в присутствии BaBi_2O_4 – более 98 %. При этом 69,16 % золота остается на фильтре после фильтрования раствора. По-видимому, это следствие быстрой коагуляции восстановленного золота в частицы, размеры которых сопоставимы с размерами пор фильтра [1], но при этом не оседающие на фотокатализаторе и/или на стенках реактора. Из других изученных элементов лишь серебро, восстановленное на фотокатализаторе $\text{Ca}_5\text{Bi}_{14}\text{O}_{26}$, остается на фильтре в заметном количестве (35,37 %). Другие изученные элементы после восстановления удаляются из раствора.

Заключение

Проведенные исследования представляются перспективными для разработки технологий фотокаталитической очистки природных и техногенных вод с получением из них концентратов ценных металлов. Одним из ключевых преимуществ таких технологий будет их низкое энергопотребление, поскольку фотокаталитическое восстановление металлов на изученных катализаторах происходит под воздействием света видимого спектра. Вполне вероятно, что в ряде случаев будет достаточным использование солнечного излучения. Другим преимуществом является селективность фотокатализаторов при восстановлении некоторых элементов из растворов, что открывает возможность создания фотокаталитических комплексов, продуцирующих концентраты ценных металлов высокой чистоты.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Хабаровского инновационно-аналитического центра ИТиГ ДВО РАН за помощь в проведении исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Долинный А.И. Быстрая коагуляция золей золота. Формирование контактов между частицами на начальных стадиях // Коллоид. журн. 2015. Т. 77, № 5. С. 611–618.
2. Запольский А.А., Баран А.К. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: свойства, получение, применение. Л.: Химия, 1987. 208 с.
3. Изучение гидрогеологических и инженерно-геологических условий при разведке и освоении месторождений твердых полезных ископаемых: метод. руководство. М.: Недра, 1969. 408 с.
4. Колосницын В.С., Япрынцева О.А., Красногорская Н.Н. Электровыделение цинка на вращающемся дисковом электроде // Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и механики многофазных систем: материалы I Всерос. INTERNET-конференции, Уфа, 25–27 дек. 2002 г. Уфа: Реактив, 2002. С. 108–109.
5. Мишурина О.А., Муллина Э.Р. Химические закономерности процесса селективного извлечения марганца из техногенных вод // Вестн. Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова. 2012. № 3. С. 58–62.
6. Прикладная электрохимия / Н.П. Федотьев (ред.). Л.: Химия, 1967. 642 с.
7. Удаление металлов из сточных вод. Нейтрализация и осаждение / под ред. Дж.К. Кушни; пер с англ. М.: Металлургия, 1987. 176 с.
8. Baur E., Perret A. Über die Einwirkung von Licht auf gelöste Silbersalze in Gegenwart von Zinkoxyd // *Helv. Chim. Acta*. 1924. Vol. 7, iss. 1. P. 910–915.
9. Shtarev D.S., Shtareva A.V., Ryabchuk V.K., Rudakova A.V., Serpone N. Considerations of Trends in Heterogeneous Photocatalysis. Correlations between conduction and valence band energies with bandgap energies of various photocatalysts // *Chem. Cat. Chem*. 2019. Vol. 11. P. 3534–3541.
10. Shtarev D.S., Shtareva A.V., Kevorkyants R., Rudakova A.V., Molokeev M.S., Bakiev T.V., Bulanin K.M., Ryabchuk V.K., Serpone N. Materials Synthesis, Characterization and DFT Calculations of the Visible-Light-Active Perovskite-like Barium Bismuthate $Ba_{1.264(4)}Bi_{1.971(4)}O_4$ Photocatalyst // *J. Mater. Chem*. 2020. Vol. 8. P. 3509–3519.
11. Shtarev D.S., Shtareva A.V., Ryabchuk V.K., Rudakova A.V., Murzin P.D., Molokeev M.S., Koroleva A.V., Blokh A.I., Serpone N. Solid-State Synthesis, Characterization, UV-Induced Coloration and Photocatalytic Activity – The $Sr_6Bi_2O_{11}$, $Sr_3Bi_2O_6$ and $Sr_2Bi_2O_5$ Bismuthates // *Catal. Today*. 2020. Vol. 340. P. 70–85.