

СТАТЬЯ

УДК 542.971

ГЕТЕРОГЕННЫЙ ФОТОКАТАЛИЗ В АТМОСФЕРЕ ЗЕМЛИ

¹Рябчук В.К., ^{2,3}Катаева Г.В., ²Катаев Е.Н.

¹*ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»,
 Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока,
 Санкт-Петербург, e-mail: v.ryabchuk.spbu.ru;*

²*ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
 Москва, e-mail: galvk@mail.ru;*

³*ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный
 строительный университет», Москва, e-mail: galvk@mail.ru*

Кратко рассмотрен возможный вклад гетерогенных фотокаталитических реакций в физико-химические атмосферные процессы. В настоящем обзоре, наряду с работами последнего десятилетия по гетерогенному фотокатализу в атмосфере, изложены основные понятия гетерогенного фотокатализа. Подчеркнуты его особенности в сравнении с фотохимией и термическим гетерогенным катализом. Основной акцент сделан на описании фотокатализа в гетерогенных системах: газ – твердое тело. Рассмотрены понятия активного фотокаталитического центра. Рассмотрены также некоторые особенности гетерогенных фотокатализаторов, такие как эффект памяти к предварительному облучению, «удаленное действие фотокатализаторов» вследствие генерации свободного «активного кислорода» (синглетный молекулярный кислород, ОН-радикалы и др.). Эти особенности могут проявиться и в условиях атмосферного гетерогенного фотокатализа. Рассмотрены также работы, выполненные в последнее десятилетие, которые подтверждают гипотезу о существенной роли гетерогенного фотокатализа в атмосферных процессах. Искусственные гетероструктурные и модифицированные фотокатализаторы последнего поколения по сложности приближаются к фотокаталитическим частицам природного состава в атмосфере. Выделены две тенденции. Первая из них – это возросший интерес к исследованию природных материалов как фотокатализаторов. Вторая тенденция – это подход к фотокаталитическим исследованиям как к моделированию атмосферных процессов. Подчеркнуты существенные различия в требованиях, предъявляемых к практически используемым фотокаталитическим частицам природного состава в атмосфере. Фотокатализатор, быстро теряющий активность в технологическом процессе, в природных условиях может быть формально значительно более эффективным. В атмосферных условиях возможна псевдорегенерация фотокатализаторов вследствие динамического характера концентрации природных аэрозольных частиц.

Ключевые слова: атмосфера Земли, аэрозоли, гетерогенный фотокатализ, фотокаталитические реакции

**HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS
 IN THE EARTH'S ATMOSPHERE**

¹Ryabchuk V.K., ^{2,3}Kataeva G.V., ²Kataev E.N.

¹*Saint Petersburg State University, V.A. Fock Institute of Physics, Saint Petersburg,
 e-mail: v.ryabchuk.spbu.ru;*

²*National Research Nuclear University (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow,
 e-mail: galvk@mail.ru;*

³*Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, e-mail: galvk@mail.ru*

The possible contribution of heterogeneous photocatalytic reactions to physicochemical processes in Atmosphere is briefly considered. In this review, the basic concepts of heterogeneous photocatalysis are outlined along with the works on heterogeneous photocatalysis in the atmosphere published in the last decade. The major features of heterogeneous photocatalysis are emphasized in comparison with photochemistry and thermal heterogeneous catalysis. The main attention is focused at the description of photocatalysis in gas-solid heterogeneous systems. The concepts of an active photocatalytic center are considered. Such specific features of heterogeneous photocatalysts as the memory effect to pre-irradiation, the "remote action of photocatalysts" due to the generation of free "reactive oxygen" (ROS) are also considered. These features can also manifest themselves under the atmospheric conditions. The recent works carried out in the last decade confirm the hypothesis of a significant role of atmospheric heterogeneous photocatalysis. Artificial heterostructured and modified photocatalysts of the latest generation are approaching the complexity of photocatalytic particles of natural composition in the atmosphere. Two trends have been identified. The first one is the increased interest in the study of natural materials as photocatalysts. The second trend is the approach to photocatalytic research as a simulation of atmospheric processes. Significant differences in the requirements for applied photocatalysts and aerosol photocatalysts in the atmosphere are emphasized. It is accented that a photocatalyst that loses activity in a technological process can formally be much more efficient under natural conditions. Pseudo-regeneration of photocatalysts is possible due to the dynamic nature of the natural aerosol particles concentration.

Keywords: the atmosphere, aerosol, heterogeneous photocatalysis, photocatalytic reactions

Атмосфера Земли – сложная, открытая, неравновесная система, взаимодействующая с литосферой и гидросферой и отделяющая их от космического (околосолнечного) пространства. Известно, что атмосфера не однородная газовая система (краткие сведения об истории исследований представлены, например, в [1, 2]). Она содержит не только газы: N_2 (≈ 80 об. %), O_2 (≈ 20 %), H_2O ($\approx 0,2 - 2,5$ об. % в зависимости от широты), Ar (≈ 1 об. %) и др., но и «конденсированную материю» – так называемые аэрозольные частицы различных типов, т.е. представляет собой дисперсную аэрозольную систему. В зависимости от конкретных условий в атмосфере на разных высотах образуются специфические дисперсные подсистемы, такие как пыли, дымы, туманы, облака, дисперсионная фаза которых формируется твердыми или жидкими частицами. Размеры таких частиц лежат в широком диапазоне от нескольких нанометров до нескольких десятков микрон. Их концентрация также варьируется в широких пределах, достигая максимальных локальных значений во время различных природных или антропогенных катастроф. Вместе с тем средняя концентрация аэрозольных частиц в атмосфере невелика. Не рассматривая здесь сложную проблему пространственного распределения и изменения во времени концентрации аэрозольных частиц в атмосфере, ограничимся лишь грубой оценкой. В первом приближении квазистационарная концентрация частиц любой природы в атмосфере N (или величина, ей пропорциональная) может быть оценена как

$$N = g\tau, \quad (1)$$

где g – скорость поступления частиц в атмосферу за счет того или иного источника, а τ – «время жизни» частиц, определяемое эффективностью тех и или иных каналов их гибели, таких как седиментация и др. Подчеркнем, что в (1) под N , g и τ подразумеваются величины, характеризующие первичные состояния тех или иных частиц, поступающих в атмосферу из данного источника. Например, вещество частиц вулканических извержений после цикла «выброс – осаждение» по истечении некоторого времени после преобразований на суше и в водах океанов может вернуться в атмосферу в иной форме, как частицы выветривания почвы или молекулярные образования. Допустим, что скорость поступления частиц вулканических извержений составляет величину $g \approx 1 \times 10^8$ т/год [3].

Полагая $\tau = 1$ год, получим (1) оценку для $N = 1 \times 10^8$ т, что, в свою очередь, является незначительной долей массы атмосферы (около 5×10^{15} т). Тем не менее вулканические и другие аэрозольные частицы, а также молекулярные примеси, содержащиеся в атмосфере в малых концентрациях, оказывают существенное влияние на глобальные свойства атмосферы, определяющие изменения климата на Земле за счет изменения баланса между поступлением энергии от Солнца и ее диссипацией. Общей причиной существенного влияния малых примесей, в частности твердотельных аэрозольных частиц, на состояние атмосферы является ее неравновесность и неоднородность. Изменения концентрации аэрозольных частиц сами по себе могут привести к изменению доли падающего солнечного излучения, достигающего поверхности Земли. Не менее важно и опосредованное влияние аэрозольных частиц, вовлеченных в молекулярные фотохимические реакции в атмосфере, оказывающие влияние на взаимосвязанные атмосферные процессы [1, 2].

В настоящей работе будет кратко рассмотрен возможный вклад гетерогенных фотокаталитических реакций в физико-химические атмосферные процессы. Исследования такого вклада начались давно ([4] и цитированные там работы). В результате были сформулированы основные принципы подобных исследований. Тем не менее в литературе по атмосферным процессам при упоминании гетерогенных фотопроцессов до сих пор можно встретить только ссылки на гетерогенный фотокатализ на диоксиде титана (например, [1]). Ниже, наряду с кратким напоминанием о сущности гетерогенного фотокатализа, будут рассмотрены некоторые результаты исследований гетерогенных фотокаталитических процессов, которые могут иметь отношение к реализации таких процессов в атмосфере.

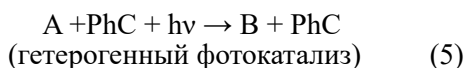
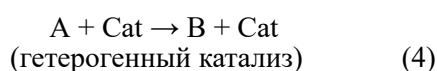
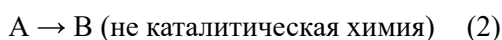
Цель исследования – анализ вклада гетерогенных фотореакций с участием аэрозольных частиц в физико-химические процессы в атмосфере Земли.

Гетерогенный фотокатализ. Определение и основные особенности

Гетерогенный фотокатализ – это фотокатализ на границе раздела двух фаз в гетерогенных системах жидкость – твердое тело и газ – твердое тело, т.е. на поверхности и в приповерхностной области твердого тела в газовой или жидкой среде. В свою очередь, фотокатализом называют изменение скорости химической реакции или ее

инициацию под действием УФ-, видимого или ИК-излучения в присутствии вещества – фотокатализатора, который поглощает свет и вступает в химическое взаимодействие с участниками реакции. При этом в гетерогенных системах газ – твердое тело и жидкость – твердое тело последнее является фотокатализатором. Стадиями фотокаталитических реакций могут быть фотостимулированная адсорбция (фотоадсорбция) и десорбция (фотоадсорбция) [5].

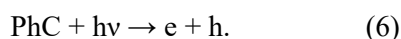
В ряду химических превращений (реагентов А в продукты В):



Гетерогенный фотокатализ (5), где hv – символ фотонов, а PhC – твердотельного фотокатализатора, можно рассматривать как обобщение фотохимии (3) и гетерогенного катализа (4), где Cat – твердотельный катализатор. Подвод в реакционную систему свободной энергии (свет) в гетерогенном фотокатализе (5), как и в фотохимии (3), позволяет осуществлять термодинамически неразрешенные реакции с трансформацией энергии света в химическую форму, например в реакции расщепления воды [6]. Фотокатализатор при этом как играет роль, аналогичную роли спектральных сенсбилизаторов в фотохимии, так и оказывает каталитическое (4) действие на ход реакции.

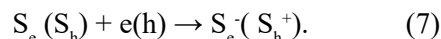
Фотокатализ в гетерогенных системах газ – твердое тело

Большинство фотокаталитических реакций относятся к реакциям окислительно-восстановительного типа, в которых фотогенерированные носители – электроны (e) в зоне проводимости (CB) и дырки (h) в валентной зоне (CV) являются интермедиатами и играют роль восстановителей и окислителей соответственно. Наиболее эффективны парные генерации фотоносителей при фотовозбуждении фотокатализатора в области собственного поглощения:



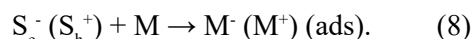
В гетерогенных системах твердотельный фотокатализатор – жидкость (раствор) фотоносители переносятся к реагентам через поверхность полупроводникового фотокатализатора в жидкость. В гетерогенном фотокатализе в газовых средах [7, 8] фото-

носители локализируются на тех или иных поверхностных дефектах S_c и S_h – центрах захвата электронов и дырок соответственно:

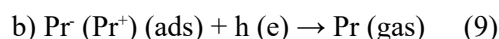
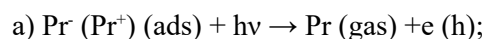


Поверхностные дефекты в состоянии без захваченного фотоносителя (S_c и S_h) получили название фотокаталитических центров, а в состоянии с захваченным фотоносителем (S_c^- , S_h^+) – центров фотокатализа в активном состоянии (Active state of photocatalytic centre в [5]).

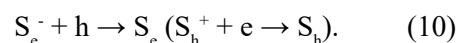
Центры фотокатализа в активном состоянии взаимодействуют с молекулами реагентов М, налетающими из газовой фазы:



Заметим, что стадию (7) можно рассматривать как аналог окислительной и восстановительной полуреакций. С другой стороны, их можно трактовать как фотостимулированную адсорбцию молекул М с образованием адсорбционных форм $M^-(M^+) \text{ (ads)}$, которая может быть первой химической стадией фотокаталитической реакции. При упрощенном рассмотрении процесса его заключительной стадией может быть термо- или фотоадсорбция продуктов (Pr) реакции. В случае фотоадсорбции это происходит как при непосредственном поглощении света адсорбированными молекулами (9a), так по рекомбинационному (9b) механизму:



В результате для истинно фотокаталитической реакции по завершении реакционного цикла исходное состояние центров фотокатализа $S_c(S_h)$ восстанавливается. Центрами фотокатализа $S_c(S_h)$ часто служат локализованные на поверхности собственные точечные дефекты, а именно вакансии, межузельные атомы (ионы) или примесные атомы (ионы) замещения или внедрения, а также собственные атомы (ионы) в поверхностных местах с нарушенной структурой, что характерно также и для термического катализа. Однако существенное различие центров катализа и фотокатализа в том, что последние вступают в химическое взаимодействие только в активном состоянии, у которого есть собственное время жизни τ , обусловленное главным образом их рекомбинацией с фотоносителями противоположного знака:



Собственное время жизни активного центра варьируется в широких пределах, поскольку оно зависит от сечения захвата носителя и его квазистационарной концентрации, а следовательно, от интенсивности возбуждающего света. С другой стороны, время жизни активного центра обусловлено его гибелью в реакционном канале (8). Это время зависит от константы скорости стадии (8) и от парциального давления реагента p^* . В результате характеристическое давление реагента, при котором скорость фотокаталитической реакции равна половине от максимальной, выражается как: $p^* (\text{Па}) \approx 0.01 / \tau(c-1)$ (в предположении равенства константы стадии (8) константе газокинетических столкновений молекул с активным центром). При $p^* = 10^5$ Па (атмосферное давление) $\tau \approx 10$ нс [8]. Еще одной особенностью фотокатализаторов является память к предварительному облучению ([5] Solonytzy memory effect). Этот эффект характерен для достаточно широкозонных фотокатализаторов, когда активные состояния центров, накопившиеся на поверхности при облучении в среде, не содержащей реагентов, остаются в активном состоянии при прекращении облучения в отсутствие доминирующего канала дезактивации в течение неопределенно долгого времени. Этот эффект известен как для фотосорбции молекул, так и для фотокаталитических реакций (например, [7–9]). Еще одним интересным эффектом является генерация так называемого «реакционно-активного кислорода» (атомарный, молекулярный синглетный кислород и ОН-радикалы) с десорбцией, что приводит к так называемому «удаленному фотокаталитическому действию» [10].

Подчеркнем следующее: за последние годы существенно расширился круг исследуемых фотокаталитических реакций. При этом реакции фотокаталитического окисления органических и неорганических молекул используются в технологиях очистки воды и воздуха [11].

В последние годы, в связи с необходимостью улучшения активности и адаптации фотокатализаторов к видимому (солнечному) свету, они стали разнообразнее. Указанные проблемы решались синтезом новых твердотельных фотокатализаторов с прогнозируемыми свойствами (например, [12]) и модификацией традиционных фотокатализаторов допированием металлами и неметаллами [13]. Появились также разнообразные гетероструктурные фотокатализаторы, включая нанесенные, в ко-

торых активными компонентами являются кластеры и даже отдельные атомы [14]. Подчеркнем, что возросшая сложность синтетических фотокатализаторов делает их в известном смысле более подходящими объектами сравнения с твердотельными аэрозолями – фотокатализаторами.

Гетерогенный фотокатализ в атмосфере Земли

В атмосфере Земли реализуются все реакции (2–5), обозначенные выше. Здесь мы не обсуждаем хорошо известные молекулярные фотохимические и другие газофазные атмосферные реакции (например, [2]). Гетерогенные реакции в атмосфере сами по себе едва ли сопоставимы по эффективности с газофазными реакциями. Вместе с тем по указанным выше причинам эти процессы, так же как и фотокатализ, могут оказывать не прямое, но существенное влияние на атмосферные процессы в целом.

Известно, что большинство неосновных газов атмосферы (оксиды азота и серы, CO, CO₂, CH₄, летучие органические молекулы и др.) испытывают фотокаталитические превращения в кислородной среде на искусственных фотокатализаторах. С другой стороны, атмосферные аэрозольные частицы, источником которых является выветривание почвы и горных пород и эоловые процессы в пустынях, по химическому составу, размерам и морфологии близки к искусственным оксидным фотокатализаторам (например, [4]). Подчеркнем также, что даже для номинально чистых образцов широкозонных оксидов металлов ($E_g > 6$ эВ; $\lambda < 200$ нм) генерация фотоносителей (6) имеет место в не собственной области поглощения при возбуждении дефектных и поверхностных состояний таких оксидов, как Al₂O₃, MgO, CaO и SiO₂ [4, 7, 8]. Поэтому для алюмосиликатных аэрозольных частиц, содержащих значительное число посторонних примесей, можно ожидать проявления фотоактивности в ближней УФ- (400–200 нм) и даже видимой области спектра. Например, в образцах пыли как из США [15], так и из Туниса и Нигерии [16] были обнаружены частицы глинистого минерала каолинита (Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O). Заметим, что область собственного поглощения для подобных алюмосиликатов лежит в УФ-области спектра ($E_g > 6$ эВ). Вместе с тем естественные образцы каолинита часто имеют достаточно выраженную окраску, что связано с посторонними примесями. В образцах пыли из Африки [16] помимо основного веще-

ства были обнаружены оксиды Fe_2O_3 (1,1 %) и K_2O (1,25 %), а также с концентрацией в интервале 0,01–0,05% оксиды N_2O , K_2O , P_2O_5 , MgO , CaO , включая TiO_2 (0,05%). Концентрации примесей в этих образцах соответствуют нижнему и среднему диапазону концентраций допантов, используемых при модификации фотокатализаторов [13]. Возможная высокая активность подобных аэрозольных частиц подтверждается в экспериментах с глинистыми минералами с нанесенным TiO_2 [17].

Подчеркнем возросший в последнее десятилетие интерес исследователей к гетерогенному фотокатализу в атмосфере. При этом можно выделить две тенденции. Первая из них – это исследование природных материалов как фотокатализаторов [18]. Как оказалось, в природе встречаются фотоактивные минеральные частицы, похожие на искусственные фотокатализаторы последнего поколения. Это, например, каолинит с поверхностными нанокластерами оксида алюминия [19]. Вторая тенденция – это подход к фотокаталитическим исследованиям как к моделированию атмосферных процессов [20]. В связи с этим следует обратить внимание на существенные различия в условиях «действия» фотокатализаторов в соответствующих технологиях и в природных условиях, в атмосфере. При практическом использовании фотокатализатор имеет высокую активность и продолжительный срок эксплуатации до замены или регенерации, что определяется предельным числом циклов реакции в расчете на один фотокаталитический центр. Для увеличения этих параметров используют нагрев фотокатализаторов, способствующий ускорению ряда стадий реакции и десорбции продуктов с поверхности [21]. И в природных условиях фотокатализатор со временем теряет активность, например, за счет блокирования активных центров продуктами и промежуточными продуктами реакции. Вместе с тем, если «время жизни» такого фотокатализатора как аэрозольной частицы относительно невелико, его регенерация/замена будет осуществляться. Такой катализатор в природных условиях будет характеризоваться формально значительно большим «временем эксплуатации», чем в условиях технологического процесса. Можно представить ситуацию, когда по тем же причинам гетерогенный фотопроцесс может стать каталитическим именно в атмосфере. Известно, что CO_2 диссоциативно фотоадсорбируется на поверхности иодидов щелочных ме-

таллов с образованием прочносвязанных с поверхностью кислородных форм и выделением CO в газовую фазу [22]. При трансформации частиц этого или подобного фотокатализатора с высвобождением адсорбированных продуктов реакции и его замены в условиях атмосферы подобные реакции в целом будут выглядеть как каталитические (в приведенном примере – это фотолитиз углекислого газа). Подобные реакции можно также рассматривать как незавершенные фотокаталитические реакции. Тем не менее и они могут играть существенную роль в атмосферных процессах. При этом аэрозольные частицы-фотокатализаторы обладают рядом уникальных особенностей. Это, в частности, запасание энергии поглощенного света при локализации электронов и дырок в объеме и на поверхности частиц. В результате разнообразные поверхностные фотореакции, включая эмиссию так называемого «активного кислорода» [10, 23], могут быть активированы через значительное время после облучения [8, 9] при контакте с реагентами на значительном расстоянии от места фотоактивации частиц благодаря транспорту аэрозолей в атмосфере.

В последнее десятилетие появились дополнительные аргументы в пользу гипотезы о возможном вкладе гетерогенных фотопроцессов (гетерогенного фотокатализа) в химию и фотохимию атмосферы. Вместе с тем количественные оценки масштабов такого влияния на глобальные свойства атмосферы до сих пор остаются предметом вызова для исследователей.

Список литературы / References

1. George Ch., Ammann M., D'Anna B., Donaldson D.I., Nizkorodov S.A. Heterogeneous Photochemistry in the Atmosphere. *Chemical Reviews*. 2015. Vol. 115. No. 10. P. 4218–4258.
2. Monod A., Liu Y. Aerosol formation and heterogeneous chemistry in the atmosphere. *EPJ Web of Conferences*. 2011. Vol. 18. DOI: 10.1051/epjconf/20111804002.
3. Choobari O.A., Zawar-Reza P., Sturman A. The global distribution of mineral dust and its impacts on the climate system: A review. *Atmospheric Research*. 2014. Vol. 138. P. 152–165.
4. Parmon V.N., Zakharenko V.S. Photocatalysis and photosorption in the Earth's atmosphere. *CATTECH*. 2001. Vol. 5. No 2. P. 96–115.
5. Braslavsky S.E., Braun A.M., Cassano A.E., Emeline A.V., Litter M.I., Palmisano L., Parmon V.N., Serpone N. Glossary of terms used in photocatalysis and radiocatalysis, IUPAC Recommendations. *Pure Appl. Chem*. 2011. Vol. 83. No. 4. P. 931–1014.
6. Jafari T., Moharreri E., Shirazi Amin A., Miao R., Song W., Suib S.L. Photocatalytic Water Splitting – The Untamed Dream: A Review of Recent Advances. *Molecules*. 2016. Vol. 2 (7). Is. 900. DOI: 10.3390/molecules21070900.
7. Emeline A.V., Kataeva G.V., Ryabchuk V.K., Serpone N. Photostimulated Generation of Defects and Surface Reactions on a Series of Wide Band. *J. Phys. Chem. B*. 1999. Vol. 103. P. 9190–9199.

8. Ryabchuk V.K. Photophysical processes related to photoadsorption and photocatalysis on wide band gap solids: A review. *Int. J. of Photoenergy*. 2004. Vol. 6. P. 95–113.
9. Serpone N., Textier I., Emeline A.V., Pichat P., Hidaka H., Zhao J. Post-Irradiation Effect and Reductive Dechlorination of Chlorophenols at Oxygen-Free TiO₂. Water Interfaces in the Presence of Prominent Hole Scavengers. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2000. Vol. 136. P. 145–155.
10. Nosaka Y., Atsuko Y., Nosaka K. Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis. *Chem. Rev.* 2017. Vol. 117. No. 17. P. 11302–11336.
11. Escobedo S., H. de Lasa. Photocatalysis for Air Treatment Processes: Current Technologies and Future Applications for the Removal of Organic Pollutants and Viruses. *Catalysts*. 2020. Vol. 10. Is. 9. DOI: 10.3390/catal10090966.
12. Zeming Guacd, Jun Qianb, Ran Wang, Xiaoxiang Xu, Chun Luo. Aurivillius compound Bi₅Ti₃CrO₁₅ as a visible-light-active photocatalyst for hydrogen production from water. *Journal of Energy Chemistry*. 2021. Vol. 62. No 5. P. 572–580.
13. Khlyustova N., Sirotkin N., Kusova N., Kraev A., Titov V Agafonov A.. Doped TiO₂: the effect of doping elements on photocatalytic activity. *Materials Advances*. 2020. Vol. 1. P. 1193–1201.
14. Sultan S., Tiwari J.N., Narayan Singh A., Zhumagali S., Ha M., Myung C.W., Thangavel P., Kim K.S. Single Atoms and Clusters Based Nanomaterials for Hydrogen Evolution, Oxygen Evolution Reactions, and Full Water Splitting. *Adv. Energy Mater.* 2019. Vol. 9. Is. 22.
15. Perlwitz J.P., García-Pando C., Miller R.L. Predicting the mineral composition of dust aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2015. Vol. 15. P. 11593–11627.
16. Nowak S., Lafon D., Caquineau C., Journet E., Laurent R. Quantitative study of the mineralogical composition of mineral dust aerosols by X-ray diffraction. *Talanta*. 2015. Vol. 186. P. 133–139.
17. Serwicka E.M. Titania-Clay Mineral Composites for Environmental Catalysis and Photocatalysis. *Catalysis*. 2021. Vol. 11. Is. 10. 1087. DOI: 10.3390/catal11091087.
18. Xiangwei Tang, Rongdi Tang, Sheng Xiong, Ling Li, Long Su, Chanjuan Liao. Application of natural minerals in photocatalytic degradation of organic pollutants: A review. *Science of the Total Environment*. 2022. Vol. 812. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.152434.
19. David C., Arivazhagan M. Ibrahim Mohamed. Spent wash decolorization using nano-Al₂O₃/kaolin photocatalyst: Taguchi and ANN approach. *Journal Saudi Chemical Society*. 2015. Vol. 19. Is. 5. P. 537–548.37.
20. Fei He1, Woojung Jeon, Wonyong Cho. Photocatalytic air purification mimicking the self-cleaning process of the atmosphere. *Nature communications*. 2021. Vol. 12. art. No. 2528. DOI: 10.1038/s41467-021-22839-0.
21. Ee Teng Kho, Tze Hao Tan, Lovell E., Scott J., Amal R. A review on photo-thermal catalytic conversion of carbon dioxide. *Green Energy and Environment*. 2017. Vol. 2. No 2. P. 204–217.
22. Ryabchuk V.K. Photoreactions of small molecules at the surface of alkali metal halides. *Catalysis Today*. 2000. Vol. 58. No. 2–3. P. 89–102.
23. Manfrin A., Nizkorodov S.A., Malecha K., Getzinger G.J., McNeill K., Borduas-Dedekind N. Reactive Oxygen Species Production from Secondary Organic Aerosols: The Importance of Singlet Oxygen. *Environmental Scientific Technologies*. 2019. Vol. 53. No 15. P. 8553–8562.