

PACS numbers: 61.46.Fg, 61.46.Np, 68.37.Lp, 81.07.De, 81.16.Be, 81.70.Pg, 82.50.Nd

Вплив умов синтези на фізико-хімічні властивості титанатних нанорурок

А. В. Василенко, В. Л. Стружко, О. Є. Раєвська, В. Г. Ільїн

*Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України,
просп. Науки, 31,
03028 Київ, Україна*

Визначено оптимальні умови і з'ясовано деякі особливості формування титанатних нанорурок в залежності від умов синтези. З використанням рентгенофазової аналізи, просвітлювальної електронної мікроскопії й адсорбції встановлено, що тільки на стадії постсинтетичного оброблення кислотою відбувається формування термостійких титанатних нанорурок з довжиною 65–200 нм, внутрішнім діаметром в межах 4,5–6 нм з розвинутою питомою поверхнею і сорбційним об'ємом пор.

Optimal conditions and some features of formation of titanate nanotubes depending on synthesis conditions are determined. Using X-ray diffraction, transmission electron microscopy and adsorption, it is revealed that formation of thermostable titanate nanotubes with developed specific surface area and sorption pore volume, length of 65–200 nm, and internal diameter of 4.5–6 nm takes place only at the stage of treatment with acid after synthesis.

Определены оптимальные условия и выяснены некоторые особенности формирования титанатных нанотрубок в зависимости от условий синтеза. При использовании рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии и адсорбции установлено, что только на стадии постсинтетической обработки кислотой происходит формирование термостойких титанатных нанотрубок с длиной 65–200 нм, внутренним диаметром 4,5–6 нм с развитой удельной поверхностью и сорбционным объемом пор.

Ключові слова: титанатні нанорурки, текстура, фотокаталізатор, РФА, ПЕМ.

(Отримано 12 жовтня 2008 р.)

1. ВСТУП

Синтеза вуглецевих нанорурок (НР) і створення на їх основі наноматеріалів з унікальними властивостями, наприклад, ефективних сорбентів водню, стимулювали появу теоретичних і експериментальних робіт, спрямованих на пошук і одержання їх аналогів на основі інших простих речовин і неорганічних сполук [1]. На сьогодні в літературі описано основні методи одержання оксидних нанорурок і споріднених квазиодновимірних наноструктур (нанострічки, нанопрутики, нановолокна, наноплівки, нанодротики тощо), наведені дані про їх морфологію, фізико-хімічні властивості та перспективи технологічних застосувань. Останнім часом помітного розвитку набуває розроблення метод синтези, дослідження фізико-хімічних властивостей і визначення шляхів практичного застосування нових матеріалів на основі оксиду титану, зокрема, титанатних нанорурок. Інтерес до таких речовин обумовлений, з одного боку, їх незвичайними властивостями, а з іншого боку, перспективами їх широкого застосування. Титанатні нанорурки поєднують властивості і використання традиційних частинок TiO_2 , наприклад, широкозонні напівпровідники, фотокаталізатори, з властивостями шарових титанатів (йонний обмін). Крім того, відносно низька вартість синтези може робити неуглецеві наноматеріали привабливими для технологічних застосувань.

З 90-х років минулого століття почали з'являтися роботи, присвячені одержанню титанатних нанорурок [2–7]. Неуглецеві нанорурчасті матеріали значно розширюють область можливих застосувань. Титанатні наноструктуровані матеріали є багатообіцяючими для таких застосувань як водневі сенсори, носії каталізаторів, каталізатори, фотокаталізатори, йонообмінні матеріали, електроди нового покоління для літійових батарей, як адсорбенти (адсорбція водню з відносно великим вбиранням $\sim 1,5$ молекул H_2 на 1 атом Ti або 3,8% мас. при 2 барах в широкому інтервалі температур від -192°C до 125°C) [8, 9]. Крім того є відомості щодо більш високої ефективності титанатних сонячних батарей, порівняно з елементами на основі кремнієвих платівок, а також фотокаталітичної дії титанатних нанорурок (ТНР), допованих CdS і Zn^{2+} , в процесах розкладу води й окиснення ацетону, барвників тощо [10, 11]. Автори роботи [12] встановили, що при температурах $400\text{--}500^\circ\text{C}$ фотокаталітична активність нанорурчастих титанатів в реакції окиснення ацетону в повітрі в три рази перевищує активність зразка TiO_2 Дегусса Р25 (20% рутил 80% анатаз, розмір частинок 30 нм, $S_{\text{шт}}$ — $49,3 \text{ м}^2/\text{г}$, V_s — $0,092 \text{ см}^3/\text{г}$, розмір пор 8,3 нм (N_2)). Нанорурчасті титанати також показали високу каталітичну активність в реакції етерифікації циклогексанолу оцтовою кислотою, тоді як вихідний анатаз в цьому процесі каталітично неактивний [13].

Протягом останніх років опубліковано ряд робіт, в яких досліджувались умови синтези та їх вплив на утворення та морфологію титанатних наноструктур, фізико-хімічні властивості та можливі області використання. Із відомих літературних джерел можна виділити три основні методи синтезу нанорурок титанатів, а саме: найбільш поширена лужна гідротермальна метода [2, 3], електрохімічна [4, 5] та темплатна [6, 7]. У 1998 р. Т. Касуга вперше застосував відносно просту і дешеву методу одержання нанорурок обробленням аморфного і кристалічного порошку TiO_2 концентрованим розчином лугу при різних температурах в межах $20\text{--}180^\circ\text{C}$ з наступним промиванням водою, кислотами і прожарюванням при температурах $200\text{--}800^\circ\text{C}$ [3].

З використанням кристалічного діоксиду титану зазвичай виходять багатошарові рурки з віддаллю між шарами $\sim 0,75$ нм і середнім діаметром ~ 9 нм. Кінці рурок відкриті, а стінки є складчасті. Незалежно від кількості шарів, а також зовнішнього і внутрішнього діаметру титанатних нанорурок (НР), віддалі між шарами в них однакова і визначається групами OH^- . З урахуванням довжин зв'язків Ti-OH і Ван дер Ваальсового радіусу атома O міжшарова віддалі повинна складати $0,63$ нм, однак відштовхування OH^- -груп збільшують її до $0,8$ нм [1]. При використанні як прекурсорам аморфного TiO_2 НР не утворюються, тому що відбувається рекристалізація TiO_2 в брукит голкоподібної форми. Лужним гідротермальним обробленням (ГТО) кількох грамів вихідного кристалічного TiO_2 можна перетворити в нанорурки з виходом, близьким до 100% , в інтервалі температур $110\text{--}150^\circ\text{C}$. В залежності від умов синтезу утворюються титанатні матеріали з різною морфологією: такою як платівки, дротики, нитки, нанорурки, нановолокна і нанострижні [14].

Наноструктуровані титанатні матеріали, утворені лужною ГТО, є кристалічними, але варто зазначити, що існує ряд розбіжностей щодо визначення точної кристалічної структури титанатних нанорурок. Основні з них пов'язані з кристалічними модифікаціями не тільки вихідного TiO_2 (анатаз, рутил, брукит), але й протонованих форм політитанових кислот $\text{H}_{2n}\text{Ti}_m\text{O}_{2n+m}$. Згідно з роботою [15] малий розмір кристалів призводить до малого значення когерентної поверхні, наслідком чого є розширення рефлексів на дифрактограмах, що призводить до ускладнення встановлення положення й інтерпретації піків. Крім того, структура НР є відносно нестабільною і може зазнавати подальших фазових перетворень під час оброблення кислотами [16, 17], прожарювання [12] тощо під час або після виготовлення нанорурок. Ряд ключових питань, що стосуються одержання і властивостей наноструктурованих титанатів, залишаються ще невирішеними, а саме: вплив природи вихідних речовин, рН середовища; особливості формоутворення; умови одержання гідролітично- і термостабільних ($> 500^\circ\text{C}$) наноструктурованих тита-

натів з розвинутою питомою поверхнею і поруватістю. Накопичений на сьогодні експериментальний матеріал не дозволяє виявити загальні закономірності утворення певних наноструктур і визначити найбільш ефективні та оптимальні умови їх одержання.

Метою даної роботи є визначення оптимальних умов синтезу наноструктурованих рурчастих матеріалів на основі оксидів титану методом лужного гідротермального оброблення TiO_2 , з'ясування особливостей їх адсорбційних і фотокаталітичних властивостей.

2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Рентгенофазову аналізу (РФА) синтезованих зразків проводили на дифрактометрі ДРОН-3М з CuK_α -випроміненням (ідентифікація згідно з [18]). Адсорбційно-структурні характеристики зразків розраховували з ізотерм ад(де)сорбції парів метилового спирту (стандартна устава з кварцовими терезами) та азоту (SORPTOMATIC 1990). Електронно-мікроскопічні дослідження зразків титанатів виконано з використанням просвітнього електронного мікроскопа типу ПЕМ-125К (фірми «SELMI», Суми). Квантовий вихід виділення водню досліджували при опроміненні 10 мл водно-етанольної суміші (98% етиловий спирт) світлом з λ 365 нм і інтенсивністю $8,6 \cdot 10^{-6}$ моль-квант/хв. в присутності 0,05 г титанатних нанорурок і $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л CuSO_4 при 40°C .

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗА

Титанатні нанорурки були синтезовані ГТО промислового діоксиду титану марок А-1 ($S_{\text{пит}} 7,8 \text{ м}^2/\text{г}$, анатаз), ТС ($S_{\text{пит}} 12,2 \text{ м}^2/\text{г}$, анатаз) та 1-СС ($S_{\text{пит}} 13,3 \text{ м}^2/\text{г}$, анатаз з домішками рутилу) 5–20 М розчином NaOH при температурі $100\text{--}150^\circ\text{C}$ в автоклавах з тефлоновими вкладками протягом 15–47 год. Після ГТО осади відділяли фільтрацією, промивали дистильованою водою і розчином 0,05 М сірчаної або соляної кислот до рН 7 промивних вод. Осади спочатку сушили при кімнатній температурі, а потім при 60°C з наступним прожарюванням при $400\text{--}600^\circ\text{C}$ протягом 2 годин (з підйомом температури $2^\circ/\text{хв}$).

З метою оптимізації синтезу титанатних нанорурок досліджували вплив умов їх одержання, а саме: концентрації лугу, температури і часу ГТО, а також постсинтетичного оброблення на утворення, адсорбційно-структурні характеристики і фотокаталітичні властивості. Зразки діоксиду титану вищезгаданих промислових марок обробляли розчином лугу різної концентрації — в межах 5–20 моль/л. В результаті проведених досліджень виявлено, що 10 М розчин лугу є оптимальним (за структурним критерієм) для одер-

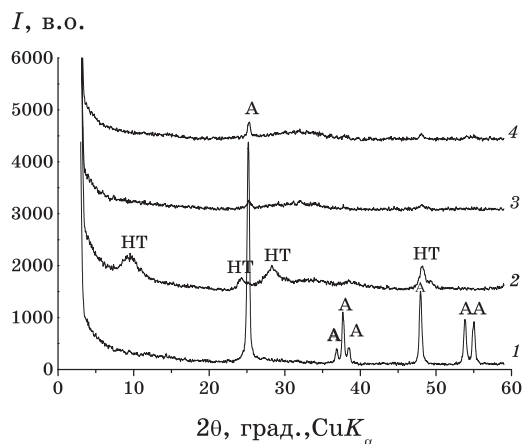


Рис. 1. Дифрактограми зразків синтезованих при використанні розчинів різних концентрацій NaOH, моль: 5 (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4) (А — фаза анатазу, НТ — титанатні нанорурки).

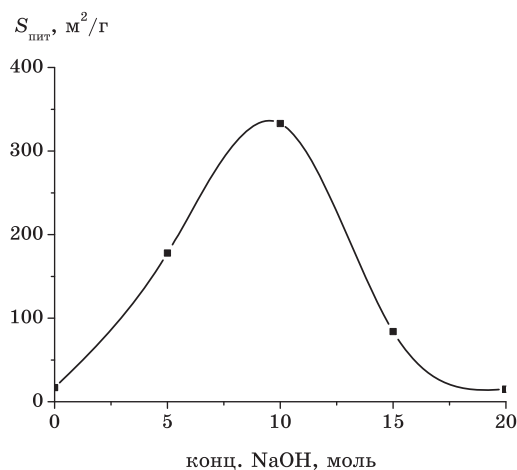


Рис. 2. Залежність питомої поверхні по метиловому спирту від концентрації розчину NaOH.

жання титанатних нанорурок (рис. 1), про що свідчить наявність на дифрактограмі відповідних рефлексів в області $2\theta \sim 10^\circ, 24^\circ, 28^\circ, 48^\circ$ (згідно з [19]).

При використанні 5 М розчину NaOH на дифрактограмах присутні тільки сигнали, які відповідають фазі вихідного анатазу, тоді як 15 і 20 М розчини лугу сприяють аморфізації TiO_2 . Характеристичний рефлекс при $2\theta \sim 10^\circ$ вказує на те, що нанорурки складаються із шаруватого титанату.

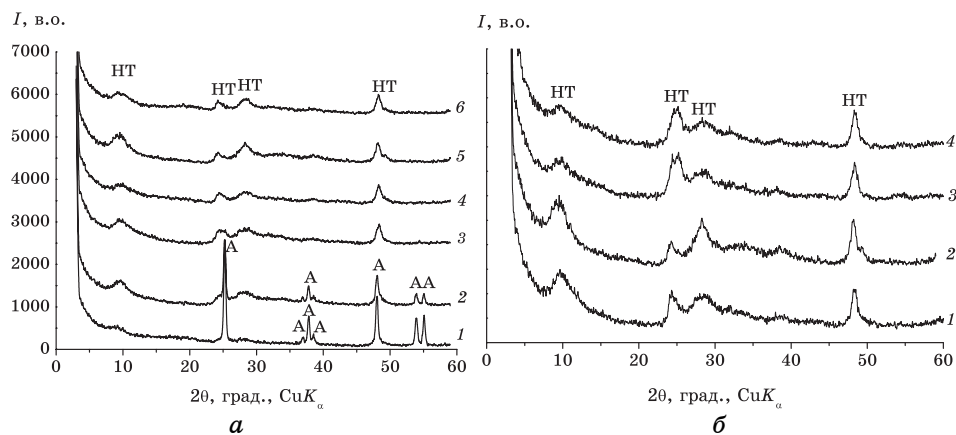


Рис. 3. Дифрактограми зразків титанатних нанорурок: *a* — синтезованих за різних температур ГТО, °С: 100 (1), 110 (2), 120 (3), 130 (4), 140 (5), 150 (6); *б* — за різної тривалості ГТО, год.: 17 (1), 20 (2), 23 (3), 42 (4) (А — фаза анатазу, НТ — титанатні нанорурки).

Відповідно простежується і зміна величини питомої поверхні ($S_{\text{пнт}}$) синтезованих нанорурок в залежності від концентрації луку (рис. 2), визначеної по адсорбції парів метилового спирту. Максимальне значення $S_{\text{пнт}}$ ($330 \text{ м}^2/\text{г}$) спостерігається при ГТО діоксиду титану 10 М розчином гідроксиду натрію. Окремими дослідженнями було встановлено, що використання КОН або LiОН призводить відповідно до формування нанопрутиків і платівок або наночастинок. Висока концентрація катіонів натрію відіграє вирішальну роль у стабілізації структури. Тому подальші дослідження виконували з використанням саме 10 М розчину NaОН.

У діапазоні досліджених температур 100–150°C початок утворення титанатних нанорурок відбувається при температурі 120°C, але більш досконале фазоутворення спостерігається при 140°C (рис. 3, *a*). При цьому більш впорядкована структура формується при ГТО протягом 20 год. (рис. 3, *б*). $S_{\text{пнт}}$ з часом оброблення до 20 год. зростає до $420 \text{ м}^2/\text{г}$, в подальшому (до 42 год.) спостерігається лише незначне її зростання ($430 \text{ м}^2/\text{г}$).

Стосовно механізму утворення титанатних нанорурок у літературі існують розбіжності. Т. Касуга з співавторами вважає, що НР утворюються після кислотного оброблення зразків, синтезованих лужною гідротермальною метою [3, 16], тоді як інші автори стверджують, що НР титанатів утворюються вже на стадії лужної ГТО вихідного анатазу [20]. Для з'ясування деяких деталей утворення титанатних НР було здійснено РФА зразків на всіх стадіях синтезу: після ГТО без промивання, промивання дистильованою водою, промивання дистильованою водою потім сірчаною або соляною ки-

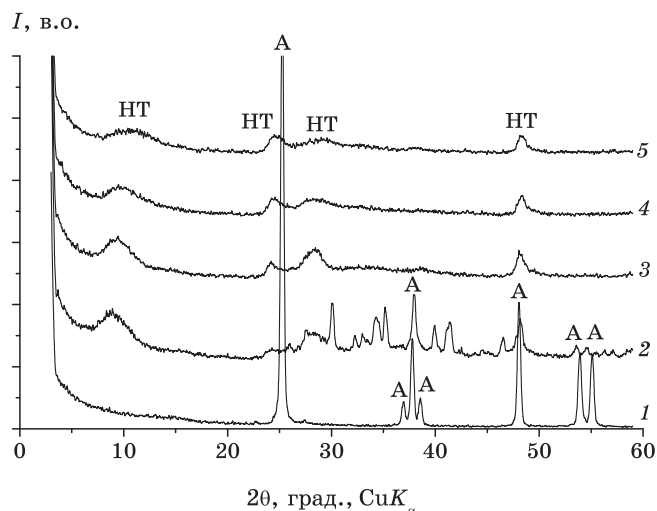


Рис. 4. Дифрактограми титанатних нанорурок на послідовних стадіях синтезу (ТО 400°C, вихідний TiO_2 марки ТС): вихідний зразок TiO_2 (1), після ГТО (2), після ГТО і промивання дистильованою водою (3), після ГТО, промивання дистильованою водою і 0,05 М розчином HCl (4), після ГТО, промивання дистильованою водою і 0,05 М розчином H_2SO_4 (5) (А — фаза анатазу, НТ — титанатні нанорурки).

словою, а також після прожарювання (рис. 4).

Видно, що після ГТО спостерігається рефлекс, який відповідає утворенню міжшарових віддалей в нанорурках ($2\theta \sim 10^\circ$) і ряд рефлексів, характерних для політитанатів (рис. 4, крива 2) [19]. Після постсинтетичного оброблення водою і кислотою наявні тільки рефлекси, які характеризують утворення титанатних НР (рис. 4., криві 3–5). Дослідження зазначених зразків із використанням ПЕМ показало, що: після лужної ГТО TiO_2 , без промивання, спостерігається лише початок закручування шарів, проте саме НР ще не утворюються (рис. 5, а, б). І по дифракції, концентрація НР ще незначна порівняно із зразками після постсинтетичного оброблення. Промивання дистильованою водою призводить до утворення нечітких за формою коротких і не до кінця закручених НР (довжина 42–56 нм, зовнішній діаметр — 6,4 нм, внутрішній — 3 нм, рис. 5, в). Оброблення синтезованих зразків сірчаною кислотою сприяє утворенню відкритої бамбукоподібної структури НР із внутрішнім діаметром 4,5 нм і довжиною 65 нм (рис. 5, г), а оброблення соляною кислотою призводить до утворення НР з більшим внутрішнім діаметром (5 нм) і довжиною 200 нм (рис. 5, д), саме їх дифрактограми характерні для нанорурчатої структури (рис. 5, е). У результаті проведених досліджень з'ясовано, що тільки на стадії оброблення кислотою відбувається формування титанатних НР з розвинутою питомою

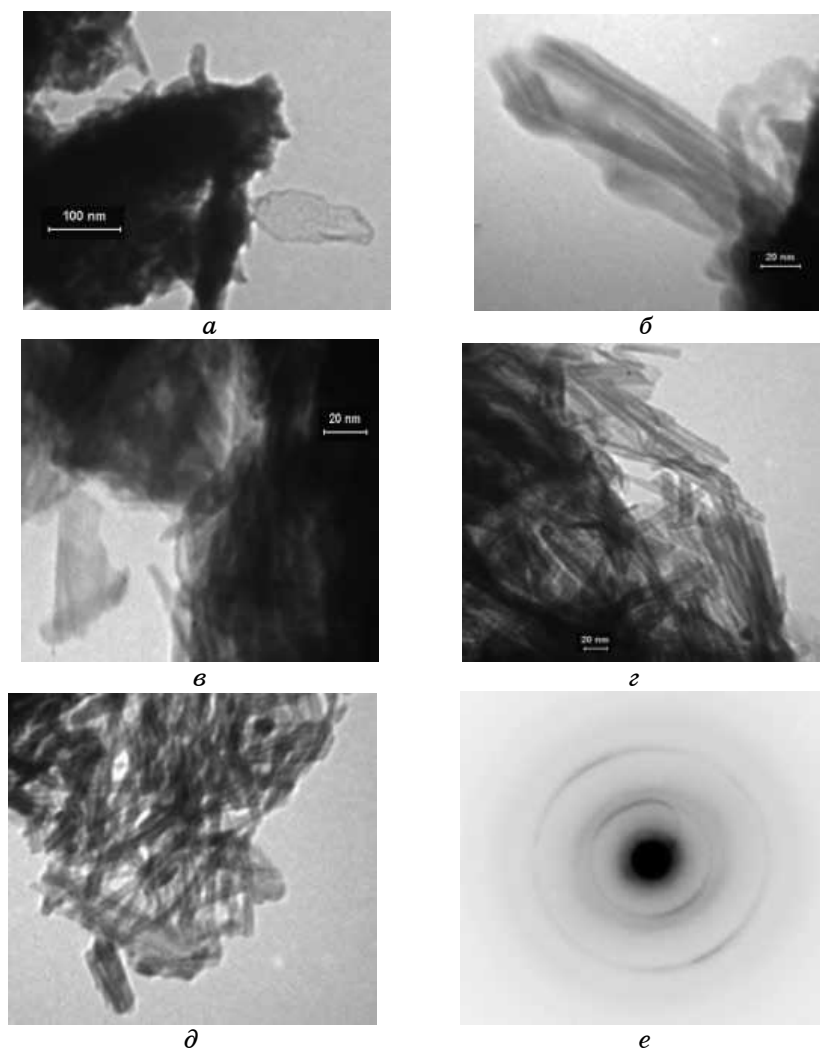


Рис. 5. ПЕМ-знімки титанатних нанорурок на різних стадіях синтези (ГО 400°C, вихідний TiO_2 марки ТС): зразок після ГТО (*a*, *б*), ГТО і оброблення дист. водою (*в*), ГТО та оброблення дист. водою і 0,05 М розчином H_2SO_4 (*г*), ГТО та оброблення дист. водою і 0,05 М розчином HCl (*д*); електронна дифракція зразка (*е*).

поверхнею ($190\text{--}610 \text{ м}^2/\text{г}$, N_2) і сорбційним об'ємом пор $V_s = 0,54 \text{ см}^3/\text{г}$ (при $P/P_s = 1,0$, по метиловому спирту).

На рисунку 6 наведено ізотерми ад(де)сорбції азоту і розподіл пор за радіусами, визначений методом ВДН, для зразків титанатних НР, синтезованих при температурі ГТО 110°C протягом 20 год. (рис. 6, *a*). Питома поверхня по азоту на цьому зразку складає $180 \text{ м}^2/\text{г}$

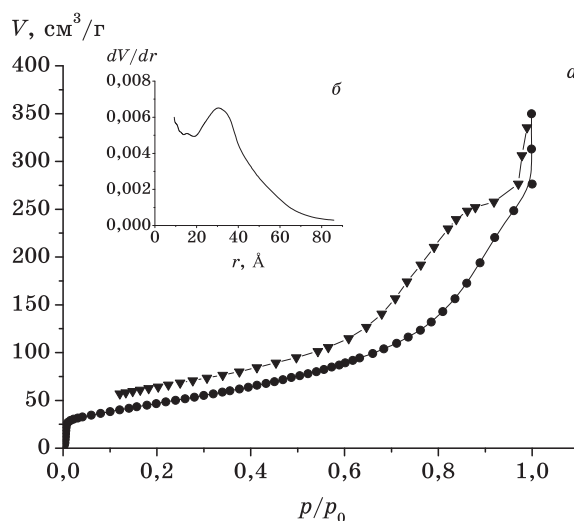


Рис. 6. Ізотерма адсорбції (●) і десорбції (►) азоту на титанатних нанорурках (а) і розподіл пор за радіусами (б).

(N₂), $V_s = 0,37 \text{ cm}^3/\text{g}$ при $P/P_s = 0,95$, $D_{\text{пор}} = 9 \text{ nm}$. Розвинена питома поверхня і сорбційний об'єм пор синтезованих зразків НР титанатів мають важливе значення для їх практичного застосування. Більш високу фотокаталітичну активність титанатних НР порівняно із зразком Дегуса Р25 ($S_{\text{пит}} = 49,3 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_s = 0,092 \text{ cm}^3/\text{g}$) в реакції окиснення ацетону автори роботи [13] пояснюють більш високими значеннями $S_{\text{пит}}$ ($356 \text{ m}^2/\text{g}$) і V_s ($1,55 \text{ cm}^3/\text{g}$) титанатних нанорурок. Фотокаталітична активність НР-зразків, прожарених при $700\text{--}900^\circ\text{C}$, значно падає через утворення фази рутилу, спікання і зменшення $S_{\text{пит}} = 16,1\text{--}0,64 \text{ m}^2/\text{g}$ і $V_s = 0,066\text{--}0,002 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Дослідження показало, що одержані нанорурчасті титанати є термостабільними в інтервалі температур $400\text{--}600^\circ\text{C}$ (рис. 7).

На сьогодні немає одностайної думки щодо точної структури титанатних нанорурок, утворених лужною ГТО. Всі запропоновані у літературі структури мають деякі загальні властивості: по-перше, це є добре визначена багатошарова структура з відносно великою віддалю між шарами (d_{100}) близько $0,7\text{--}0,8 \text{ nm}$. По-друге, йон водню локалізований в цих міжшарових порожнинах, може заміщуватись йонами лужного металу. По-третє, шари площини (100) складаються з октаєдрів TiO_6 , що мають спільні грані і кути, утворюючи зигзагоподібну структуру [21].

Рушійна сила закручування цих шарів розглянута кількома групами дослідників. S. Zhang із співавторами вважають, що одиничні поверхневі шари зазнають асиметричного оточення за рахунок дисбалансу концентрацій H^+ або Na^+ на двох різних боках листа, поро-

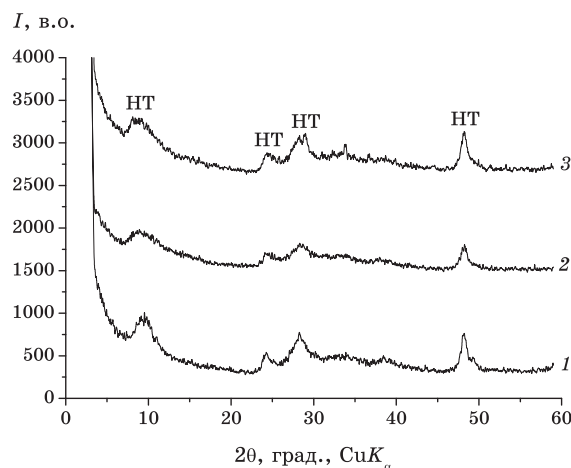


Рис. 7. Дифрактограми титанатних нанорурок прожарених за різних температур, °С: 400 (1), 500 (2), 600 (3) (НТ — титанатні нанорурки).

джуючи надмір поверхневої енергії, що спричиняє згинання і подальше скручування [22]. Систему можна уявити як пласку платівку з двома пружинами з кожного боку, паралельними до цієї площини. Якщо нанолісти мають асиметрію розподілу протонів, то обидва боки мають різні значення вільної поверхневої енергії (як наслідок, — констант пружності). Щоб компенсувати дисбаланс, платівка згинається до поверхні з вищим значенням константи пружності. Іншою причиною для згинання і скручування багатошарових нанолістів є механічний натяг, що виникає в процесі розчинення TiO_2 і кристалізації титанатів натрію (можливо суміші політитанатів). Під час спонтанної кристалізації в нанолістах і різного росту шарів існує ймовірність зміни ширини різних шарів. Дисбаланс ширини шарів надає можливість їм рухатись в межах багатошарового наноліста до зменшення надміру поверхневої енергії. Це може призводити до утворення із багатошарових нанолістів титанатних НР. Під час одночасного зсуву шару і згинання наноліста виграш поверхневої енергії достатній, щоб компенсувати механічні натяги, які виникають під час скривлення і згортання листа в нанорурки [15].

Дослідження синтезованих зразків титанатів як фотокаталізаторів виділення молекулярного водню з водно-спиртової суміші в присутності CuSO_4 показали вплив умов синтезу на їх фотокаталітичну активність. Зразки нанорурчастих титанатів, одержані з використанням діоксиду титану промислових марок А-1, ТС і СС, виявили різну фотокаталітичну активність (табл.). Ймовірно, що це пов'язано з різною дисперсністю і питомою поверхнею цих промислових марок, яка впливає на фотокаталітичні властивості титанатних НР, синтезованих на їх основі.

ТАБЛИЦЯ. Вплив умов синтезу титанатних нанорурок на їх фотокаталітичну активність у реакції розкладу водно-спиртової суміші.

№ зразків	Умови синтезу	2 Θ	<i>I</i>	γ_{H_2}
1	TiO ₂ марки А-1, ГТО 120°C, 23 год., без перемішування, промивання 0,05 М Н ₂ SO ₄ , ТО 400°C	9,4 28,3	417 299	неактивний
2	TiO ₂ марки 1-СС, ГТО 120°C, 23 год., без перемішування, промивання 0,05 М Н ₂ SO ₄ , ТО 400°C	14,7 43,8	278 157	0,11
3	TiO ₂ марки ТС, ГТО 110°C, 23 год., перемішування, промивання 0,05 М Н ₂ SO ₄ , ТО 400°C	—	—	0,018
4	TiO ₂ марки А-1, ГТО 110°C, 47 год., перемішування, промивання 0,05 М Н ₂ SO ₄ , ТО 400°C	13,6 28,6 43,9	315 305 169	0,08
5	TiO ₂ марки ТС, ГТО 110°C, 20 год., перемішування, промивання 0,05 М Н ₂ SO ₄ , ТО 400°C	13,9 28,6 43,9	311 257 162	0,13
6*	TiO ₂ марки А-1, 20% КОН, ГТО 120°C, 20 год., перемішування, промивання 0,1 М НСl, ТО 400°C	9,5 24,1 28,4	1088 470 689	неактивний
7*	TiO ₂ марки А-1, ГТО 120°C, 20 год., без перемішування, промивання 0,1 М НСl, ТО 400°C	8,9 24,1 28,4	1144 374 621	неактивний

* Закриті нанорурки. *I* — інтенсивність максимумів у спектрах Рентгенової дифракції; γ_{H_2} — квантовий вихід виділення водню.

Зразки, які після ГТО промивали розчином сірчаної кислоти, виявили фотокаталітичну активність в межах значень квантового виходу 0,08–0,13, тоді як зразки, що промивали соляною кислотою, виявилися в даній реакції неактивними (табл.). Таке явище може бути пов'язано з підвищеною адсорбцією та більш рівномірним розподілом катіонів міді на поверхні НР, сформованих з використанням сірчаної кислоти [23], в результаті чого відбувається зростання концентрації та зменшення розміру наночастинок фотокаталітично відновленої міді, яка в подальшому відіграє роль каталізатора темної стадії виділення водню.

Слід зазначити, що вплив природи кислоти на фотокаталітичну здатність нанорурчастих титанатів ще невизначений та потребує подальшого спеціального дослідження.

4. ВИСНОВКИ

Таким чином, виконані дослідження свідчать про суттєвий вплив

умов синтези на процес формування титанатних нанорурок, а також на їх текстурні і фотокаталітичні властивості. Слід очікувати, що на основі одержаних результатів можуть бути розроблені методики й ефективні способи одержання термостабільних (400–600°C) титанатних нанорурок з достатньо розвиненою поверхнею і сорбційним об'ємом пор, а також похідні функціональні матеріали — ефективні сорбенти водню, носії, каталізатори, фотокаталізатори тощо.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Г. С. Захарова, В. Л. Волков, В. В. Ивановская и др., *Успехи химии*, **74**: 651 (2005).
2. V. P. Godbole, Y.-S. Kim, M. A. Dar, and H.-S. Shin, *Electrochimica Acta*, **52**: 1781 (2006).
3. T. Kasuga, V. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, and K. Nihara, *Langmuir*, **14**: 3160 (1998).
4. S. Z. Chu, K. Wada, and S. Inoue, *Chem. Mater.*, **14**: 266 (2002).
5. C. Ruan, M. Paulose, O. K. Varghese, G. K. Mor, and C. A. Grimes, *J. Phys. Chem. B*, **109**: 15754 (2005).
6. T. Peng, A. Hasegawa, J. Qiu et al., *Chem. Mater.*, **15**: 2011 (2003).
7. A. Michailowski, D. Almawlawi, G. Cheng, and M. Moskovits, *Chem. Phys. Lett.*, **49**: 1 (2001).
8. V. Idakiev, Z.-Y. Yuan, T. Tabakova, and B.-L. Su, *Appl. Catal. A: General*, **281**: 149 (2005).
9. D. V. Bavykin, A. A. Lapkin, P. K. Plucinski, J. M. Friedrich, and F. C. Walsh, *J. Phys. Chem. B*, **109**: 19422 (2005).
10. J. Li, Z. Tang, Z. Zhang et al., *Electrochem. Commun.*, **7**: 62 (2005).
11. D. V. Bavykin, A. A. Lapkin, P. K. Plucinski et al., *J. Catal.*, **235**: 10 (2005).
12. J. Yu, H. Yu, B. Cheng, and C. Trapalis, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **249**: 135 (2006).
13. C. Y. Lin, S. N. Chien, J. H. Chao et al., *Catal. Lett.*, **80**: 153 (2002).
14. Z.-Y. Yuan and B.-I. Su, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **241**: 173 (2004).
15. D. V. Bavykin, V. N. Parmon, A. A. Lapkin, and F. C. Walsh, *J. Mater. Chem.*, **14**: 3370 (2004).
16. C.-Ch. Tsai and H. Teng, *Chem. Mater.*, **18**: 367 (2006).
17. R. Menzel and M. Peiro, *Chem. Mater.*, **18**: 6059 (2006).
18. В. И. Михеев, *Рентгенографический определитель минералов* (Москва: Госгеолитиздат: 1957).
19. G. H. Du, Q. Chen, R. C. Che, Z. Y. Yuan, and L. M. Peng, *Appl. Phys. Lett.*, **79**: 3702 (2001).
20. L. Q. Weng, S. H. Song, S. Hodgson, A. Baker, and J. Yu, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **26**: 1405 (2006).
21. D. V. Bavykin, J. M. Friedrich, and F. C. Walsh, *Adv. Mater.*, **18**: 2807 (2006).
22. S. Zhang, L.-M. Peng, Q. Chen, G. H. Du, G. Dawson, and W. Z. Zhou, *Phys. Rev. Lett.*, **91**: 256103 (2003).
23. Tian Yi Ma, X.-J. Zhang, G.-S. Shao et al., *J. Phys. Chem. C*, **112**: 3090 (2008).