

PACS numbers: 78.67.-n, 81.07.-b, 81.16.-c, 82.45.Jn, 82.50.-m, 82.65.+r, 82.70.-y

## **Получение и применение в нанофотокатализе твердотельных полупроводниковых материалов с размерными эффектами**

А. Л. Строук, А. И. Крюков, С. Я. Кучмий

*Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины,  
просп. Науки, 31,  
03028 Киев, Украина*

Обобщены сведения об исследованиях в области получения твердотельных полупроводниковых фотокатализаторов различных редокс-процессов. Рассмотрены физико-химические подходы к созданию фотокаталитически активных нанодисперсных порошкообразных металл-халькогенидных, металл-оксидных и металлных материалов, наноструктурированных пленочных фотокатализаторов, мезопористых нанофотокатализаторов, нанодисперсных фотоактивных полупроводников, допированных металлами и металлоидами, двухкомпонентных полупроводниковых нанофотокатализаторов различных типов, металл-полупроводниковых наногетероструктур и др. Дана общая характеристика достижений и тенденций в области создания нанофотокатализаторов.

Узагальнено відомості про дослідження в області одержання твердотільних напівпровідникових фотокаталізаторів різноманітних редокс-процесів. Розглянуто фізико-хімічні підходи до створення фотокаталітично активних нанодисперсних порошкоподібних метал-халькогенідних, метал-оксидних та металатних матеріалів, наноструктурованих та плівкових фотокаталізаторів, мезопористих нанофотокаталізаторів, нанодисперсних фотоактивних напівпровідників, допованих металами та металоїдами, двокомпонентних напівпровідникових нанофотокаталізаторів різних типів, метал-напівпровідникових наногетероструктур тощо. Наведено загальну характеристику досягнень та тенденцій у галузі створення нанофотокаталізаторів.

The recent reports on the studies concerning the synthesis of solid-state semiconductor photocatalysts of various redox processes are reviewed. The physical and chemical approaches to the preparation of photocatalytically active nanocrystalline powders of metal–chalcogenide, metal–oxide, and metallate materials, nanostructured and film photocatalysts, mesoporous nanophotocatalysts, nanodispersed metal- and non-metal-doped photoactive semiconductors, two-component semiconductor nanophotocatalysts of various compositions, and metal–semiconductor nanoheterostructures are dis-

cussed. Achievements and trends in the field of the synthesis of the semiconductor nanophotocatalysts are summarized.

**Ключевые слова:** полупроводниковый нанофотокатализ, фотоактивные нанодисперсные полупроводниковые порошки, наноструктурированные пленочные фотокатализаторы, двухкомпонентные полупроводниковые фотокатализаторы, полупроводниковые гетероструктуры.

*(Получено 26 ноября 2009 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Накопленные за последние два десятилетия сведения об особенностях прохождения фотокаталитических реакций в системах, содержащих ультрадисперсные (нанометровые) частицы (НЧ) полупроводников (ПП) составили основу для формирования нового перспективного направления в фотохимии. В [1, 2] это направление названо **нанофотокатализом**, проанализирована его связь с «классическим» фотокатализом и рассмотрены имеющиеся принципиальные различия.

Успешное формирование и развитие нанофотокатализа, основы которого были заложены работами Брасса, Хенгляйна, Нозика с сотр. [3–5], неразрывно связано с разработкой наноструктурированных полупроводниковых фотокатализаторов в различном виде — коллоидных растворов, нанодисперсных порошков, пленок и др., а также способов управления изменением важнейших характеристик, в частности размера частиц и состояния их поверхности.

В настоящей работе обобщены сведения о получении наноструктурированных ПП, проявляющих активность в различных фотокаталитических превращениях и в фотовольтаических системах. В отличие от большинства обзоров (см., например, [6–16]), в которых классифицируются и обсуждаются общие подходы к синтезу нанодисперсных ПП, независимо от их функционального предназначения, в данной работе акцент поставлен на методах синтеза и приемах управления свойствами только тех ПП, которые проявляют фотокаталитическую активность. Такой подход позволил существенно ограничить материал, относящийся к синтезу полупроводниковых НЧ и наноструктур, объем которого составляет сегодня десятки тысяч публикаций и продолжает расти с каждым годом почти экспоненциально.

Настоящий обзор охватывает данные о различных типах твердотельных нанофотокатализаторов и не касается полупроводниковых НЧ в коллоидных растворах, в липидных везикулах, эмульсиях и т.п., так как они рассмотрены в публикациях [17, 18]. Не включено также фотохимическое формирование полупроводниковых наноструктур, проанализированное в [19].

## 2. НАНОДИСПЕРСНЫЕ ПОРОШКООБРАЗНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ

**Нанодисперсные порошки халькогенидов металлов.** Нанодисперсные порошки (НДП) сульфидов металлов могут быть получены при взаимодействии серосодержащих прекурсоров ( $\text{Na}_2\text{S}$ , тиомочевины, тиоацетамида) с солями металлов, часто в присутствии органических структуронаправляющих агентов — полимеров, аминсоединений или ПАВ. На втором этапе синтеза, как правило, проводится гидротермальная обработка (ГТО) коллоидного раствора металлсульфида или же его осадка в среде маточного раствора. Полученный твердофазный продукт отделяют от раствора, высушивают и прокачивают в инертной атмосфере. Так, в [20] НЧ CdS получали при ГТО раствора, содержащего ацетат кадмия и тиомочевину, при  $150^\circ\text{C}$  на протяжении 24 ч. В результате реакции образуются нанокристаллы сульфида кадмия размером 5–8 нм гексагональной модификации (более устойчивой при повышенных температурах, по сравнению с кубической модификацией CdS). Вводя в реакционные смеси этилендиамин, можно сформировать нанонити CdS диаметром 50 нм и длиной 3–4 мкм [21]. Этот нанодисперсный материал использовался в качестве фотокатализатора (ФК) выделения водорода из водных растворов, содержащих  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  [20, 21].

Гидротермальная обработка раствора, содержащего ацетат кадмия, тиомочевину и диэтиленetriамин, при  $180^\circ\text{C}$  на протяжении 12 ч приводит к образованию НДП CdS, фотоактивных в реакции разложения красителя фуксина [22]. При ГТО цинксодержащих растворов в таких условиях формируются агрегированные наностержни ZnS [23]. Если же в реакционной смеси присутствует поливинилпирролидон (ПВП), то при той же температуре при ГТО образуются 1,5–2,0 мкм сферические агломераты, состоящие из агрегированных НЧ ZnS со средним размером 12 нм [24]. Такие микросферы проявляют фотокаталитические свойства в реакции деструкции красителя метиленового голубого. Гидротермальная обработка раствора, содержащего хлорид меди, тиомочевину и этиленгликоль, дает нанодисперсные порошки CuS, обладающие фотокаталитической активностью в реакции разрушения красителя родамина Б [25]. В условиях ГТО раствора хлорида индия, содержащего тиоацетамид, были сформированы наностержни  $\text{In}_2\text{S}_3$  [26]. Длительным выдерживанием при  $120^\circ\text{C}$  раствора, в состав которого входят  $\text{SbCl}_3$ , роданид калия в качестве источника серы и тартраты щелочных металлов (для предотвращения гидролиза Sb(III)), были получены наностержни  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , активные в реакции разложения метилоранжа при действии видимого света [27].

Вводя в реакционную смесь двух металлов, можно приготовить смешанные сульфиды кадмия-индия и цинка-индия. В случае  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  при проведении гидротермального синтеза в водном раство-

ре получают сферические НЧ, а в метанольных средах формируются нанотрубки диаметром 25 нм [28]. Нанодисперсные порошки  $ZnIn_2S_4$  могут быть приготовлены при применении ГТО растворов, содержащих соли металлов, тиацетамид и ПАВ — цетилтриметиламмоний бромид (ЦТМАБ) или додецилсульфат натрия [29, 30]. Продуктом реакции являются пористые микросферы  $ZnIn_2S_4$  размером 100–400 нм, состоящие из отдельных 20 нм НЧ. Эти двойные сульфиды, после фотоосаждения на их поверхности платины, проявляют фотокаталитическую активность в реакции выделения водорода из водных сульфид/сульфитных растворов [28–30].

Взаимодействие между оксидом кадмия и серой в среде триоксилфосфина при 310–320°C приводит к образованию НЧ CdS, фотоактивных в реакции осаждения нанодисперсной платины [31].

В [32] предложен золь-гель-метод получения фотохимически стабильных НЧ CdS, инкорпорированных в стекло. После измельчения стекла поверхность НЧ CdS оказывается частично открытой для контакта с раствором, что позволяет использовать их в качестве фотокатализатора реакции выделения водорода из растворов  $Na_2S$ . Взаимодействие между  $CdSO_3$  и  $Na_2S$  в растворе аммиака в присутствии НЧ кремнезема приводит к образованию НЧ  $CdS/SiO_2$  [33] размером 5–10 нм, агрегированных в 2–50 мкм частицы. Этот материал проявляет фотокаталитические свойства в реакции присоединения 2,5-дигидрофурана к азобензолу в метаноле.

В [34] НДП ZnS получали покапельным прибавлением исходных реагентов в кипящую воду. Поскольку кристаллизация сульфида цинка требует большей энергетической активации, чем процесс диффузии, в таких условиях, в отличие от синтеза, проводимого при комнатной температуре, формируются нанокристаллы ZnS размером 4–6 нм с низким содержанием поверхностных дефектов и высокой фотоактивностью в реакции деструкции метиленового голубого [34].

Синтез НДП селенидов металлов может быть проведен с использованием реакций восстановления соединений Se(VI) и Se(IV) (селенитов, селенатов) или разложения селеносульфата натрия в присутствии солей металлов в условиях ГТО. Так, в [35] при взаимодействии нитрата цинка с  $Na_2SeSO_3$  в присутствии гидразина и ЭДТА в автоклаве при 180°C в течение 2 ч были получены пористые НДП ZnSe, фотокаталитически активные в реакциях разложения красителей.

**Нанодисперсные порошки оксидов металлов.** Фотокаталитическая активность НДП оксидов металлов определяется совокупностью факторов, среди которых следует выделить размер и кристаллическую структуру частиц, площадь поверхности ФК, ее кислотность, пористость, концентрацию поверхностных гидроксильных групп, число и природу поверхностных ловушек зарядов и др. [36]. Таким образом, критериями «качества» и применимости той или иной ме-

тодики синтеза могут служить возможности целенаправленного изменения перечисленных выше параметров нанодисперсного оксидного ФК.

Общим подходом к получению НДП диоксида титана является гидролиз солей и алкоксидов титана(IV). Образующиеся при этом гели после вызревания высушивают до состояния ксерогелей, которые затем подвергают ГТО и прокаливанию. Так, гидролизом  $\text{TiCl}_4$  или тетраизопропоксида титана (ТИПТ) в подкисленных водных растворах при повышенной температуре (60–80°C) с последующим отжигом высушенного геля при 450–550°C были приготовлены НДП  $\text{TiO}_2$ , фотокаталитически активные в реакциях окисления сахарозы [37], 4-нитрофенола [38], фенола и салициловой кислоты [39], селективного окисления 4-метоксибензилового спирта в *n*-анисовый альдегид [40], газофазного окисления изопропанола [41], бензола [42],  $\text{SO}_2$  и гептана [43]. При гидролизе  $\text{TiCl}_4$  в холодной подкисленной воде и последующем вызревании при 80°C в течение 24 ч можно получить нанодисперсные смеси анатаза (3–4 нм) и рутила (13–15 нм), фотоактивные в реакциях деструкции красителей [44]. Окислительным гидролизом  $\text{TiCl}_3$  аммиаком в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  с последующим прокаливанием полученного геля при 300°C были синтезированы НДП анатаза с размером частиц 13 нм [45].

Прокаливанием сажи, на поверхность которой нанесен ТИПТ, подвергающийся гидролизу под действием влаги воздуха, при 400–600°C были получены НДП  $\text{TiO}_2$  с размером частиц 10–20 нм, фотокаталитически активные в реакции выделения водорода из воднометанольных смесей [46]. Отжиг при 500°C массивов плотноупакованных полистирольных микрокапсул, пропитанных раствором  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ , приводит к образованию макропористого НДП  $\text{WO}_3$ , обладающего фотокаталитическими свойствами в реакции окисления уксусной кислоты при действии видимого света [47].

В [48] НДП  $\text{TiO}_2$  с размером зерна 15 нм получали гидролизом ТИПТ в присутствии ледяной уксусной и азотной кислот, гель выдерживали 8 ч при 80°C и подвергали ГТО при 220°C в течение 12 ч. Гидротермальная обработка водных растворов  $\text{TiOSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  или  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$  дает НДП  $\text{TiO}_2$  с размером частиц 20–50 нм, фотоактивных в реакции окисления фенола в водных средах [49]. Гидролиз тетрабутоксидов титана (ТБТ) в условиях ГТО при 120–200°C приводит к образованию НЧ  $\text{TiO}_2$  размером 7–12 нм, способных выполнять роль ФК газофазного окисления ацетона [50].

В [51, 52] предложен метод приготовления монодисперсных НЧ  $\text{TiO}_2$  с размером кристаллов в диапазоне 10–25 нм. Он заключается в многократном повторении процедуры покапельного прибавления  $\text{TiCl}_4$  к горячему (80°C) водному раствору с последующей нейтрализацией образующейся соляной кислоты аммиаком. Такая процедура приводит к растворению фракции мелких НЧ и позволяет тонко управлять размером формирующихся НЧ диоксида титана. Так,

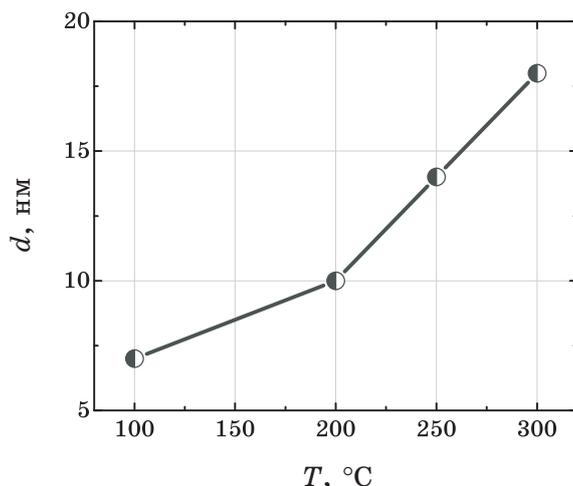


Рис. 1. Размер  $d$  наночастиц  $\text{TiO}_2$  от  $T$  температуры ГТО [54].

размер частиц  $\text{TiO}_2$  плавно растёт от 17 до 22 нм при накоплении числа повторений процедуры от 7 до 30. Полученный этим способом НДП  $\text{TiO}_2$  применялся как ФК окисления изопропанола [51, 52].

В [53] на примере ГТО растворов  $\text{TiOCl}_2$  систематически исследованы факторы, влияющие на фазовый состав и размер частиц формирующихся НДП  $\text{TiO}_2$ . Основными параметрами, определяющими эти свойства кристаллов  $\text{TiO}_2$ , образующихся во время ГТО, являются температура и длительность обработки [54, 55], а также кислотность раствора [42, 53]. Увеличение температуры ГТО продукта гидролиза ТИПТ в присутствии ледяной уксусной кислоты от 100 до 300 °C приводит к росту размера частиц в НДП  $\text{TiO}_2$  от 7 до 18 нм (рис. 1) [54]. Установлена также связь фазового состава с величиной частиц диоксида титана, получающихся в условиях ГТО. Самые малые из них (размером 5–10 нм) образуют фазу анатаза, более крупные (10–30 нм) кристаллизуются в бруклитной модификации, а еще большие выделяются в виде рутила [38, 53].

Проводя гидролиз прекурсоров титана в сильноокислых средах, можно получить НДП  $\text{TiO}_2$  преимущественно рутильной модификации. Нанодисперсные порошки рутила размером 7–15 нм, синтезированные гидролизом  $\text{TiCl}_4$  водных растворов при  $\text{pH} < 1$  с последующей ГТО [56], проявляют фотокаталитическую активность в реакции окисления метилоранжа. Наностержни рутила образуются при ГТО раствора  $\text{TiCl}_4$  в присутствии добавок хлороформа [57].

Сольвотермальной обработкой раствора ТБТ в толуоле при 300–320 °C были синтезированы НДП  $\text{TiO}_2$  с размером частиц 9–13 нм, проявляющие фотоактивность в окислении этилена [58]. При более высокой температуре (550 °C) в таких условиях формируются НЧ

анатаза размером 20 нм, фотокаталитически активные в реакциях окисления красителей [59]. Сольвотермальная обработка раствора ТИПТ в бутаноле, бутандиоле или глицерине при 350°C приводит к образованию 6–7 нм частиц анатаза, фотоактивность которых изучалась в реакции окисления метилоранжа [60]. В ходе сольвотермального разложения комплекса титана(IV) с ацетилацетоном в 1,2-этандиоле получают НДП TiO<sub>2</sub> брукитной модификации с частицами размером 14–15 нм, фотокаталитически активные в реакциях минерализации уксусной кислоты и выделения водорода из водных растворов изопропанола [61]. Взаимодействие между TiBr<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в высококипящем растворителе — гексадекане дает частицы анатаза размером 10 нм, фотокаталитически активные в реакции окисления метиленового голубого [62].

В результате ГТО при 140°C золя TiO<sub>2</sub>, образовавшегося при пептизации продукта гидролиза ТИПТ соляной кислотой, могут быть приготовлены НДП анатаза с размером частиц 6 нм, пригодные для использования в качестве ФК окисления оксидов азота и выделения водорода из водно-метанольных смесей [63]. При ГТО протонированных титанатов, в частности H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>·1,2H<sub>2</sub>O, в кислых средах могут быть созданы НДП TiO<sub>2</sub> с частицами кубической и стержневидной формы. Размер частиц определяется концентрацией HCl в растворе и уменьшается от 22 до 14 нм при увеличении концентрации кислоты от 0,1 до 0,8 моль/л [64].

Метод гидротермального синтеза широко применяется для получения НДП оксидов других металлов, например оксида цинка. Так, ГТО раствора ацетата цинка в этаноле при 90°C в течение 12 ч приводит к формированию конических НЧ оксида цинка размером 40×80 нм [65]. Изменение температуры ГТО от 150 до 500°C сопровождается ростом размера НЧ ZnO от 10 до 90 нм [66]. Такие НДП проявляют фотоактивность в реакции окисления родamina Б [65] и метилоранжа [66]. Гидротермальная обработка растворов, содержащих ацетат цинка и гистидин, при 150°C дает, в зависимости от соотношения концентраций реагентов, НДП ZnO различной морфологии — аморфные и кристаллические нанопризмы, полые микросферы, микроагрегаты наностержней и др. [67]. Эти материалы обладают фотокаталитическими свойствами в обратимой реакции между формальдегидом, CO<sub>2</sub> и водой с образованием оксиуксусной кислоты [67].

Нанодисперсные порошки ZnO, полученные ГТО растворов ацетата цинка с триэтиламиноном, могут быть использованы для фотокатализа реакции окисления фенола [68]. В присутствии гексаметилентетрамина в таких условиях формируются нанопластинки ZnO, способные выступать ФК окисления ряда красителей [69]. При ГТО щелочного раствора нитрата меди(II), содержащего гексаметилентетрамин, образуются НДП CuO, фотоактивные в реакции окисления метиленового голубого [70]. Гидротермальная обработка раствора, содержащего нитрат висмута(III), галогенид натрия (NaCl,

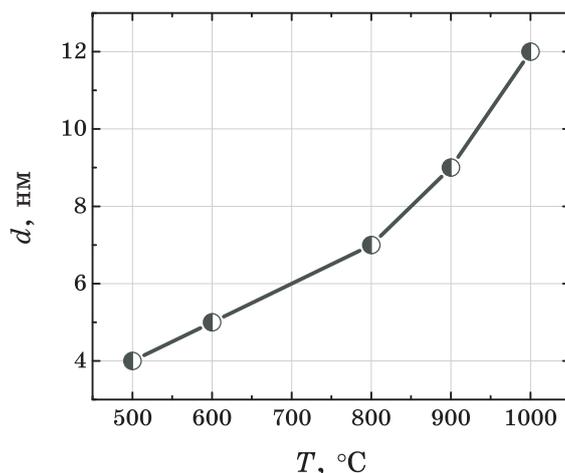
NaBr, NaI) и этиленгликоль, при 170°C, дает пластинчатые нанокристаллы  $\text{BiOX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), которым присуща фотокаталитическая активность в реакции окисления метилоранжа [71, 72].

Окислительным гидролизом  $\text{TiCl}_3$  в условиях ГТО были синтезированы различные НДП  $\text{TiO}_2$  рутильной модификации [73–75]. Эти материалы проявляют фотокаталитические свойства в реакциях окисления красителей [73], фенола [76], восстановления  $\text{Cr(VI)}$  [75].

Помимо температуры и продолжительности ГТО, на структурные характеристики НДП  $\text{TiO}_2$  существенное влияние могут оказывать состав и давление газовой смеси, присутствующей в автоклаве. Так, при ГТО геля  $\text{TiO}_2$ , полученного гидролизом  $\text{TiCl}_4$  в водном растворе  $\text{HCl}$ , при 80°C в отсутствие воздуха, образуются агрегированные НЧ диоксида титана размером 30 нм [76]. В присутствии воздуха при прочих аналогичных условиях происходит формирование наностержней  $\text{TiO}_2$  длиной до 200 нм. При повышении температуры ГТО наностержни  $\text{TiO}_2$  агрегируют с образованием пористых микросфер. Вместе с тем, фотокаталитическая активность полученных этим способом НДП  $\text{TiO}_2$  в реакциях окисления органических красителей, согласно [76], слабо зависит от формы частиц и определяется, главным образом, величиной удельной поверхности ФК. Термообработка раствора, содержащего ТИПТ, нитрат лантана и борную кислоту, в сверхкритических условиях, т.е. при температуре 300°C и давлении 13,5 МПа, дает НДП сложного оксида  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$  с размером кристаллов 20 нм, которому присуща фотоактивность в реакции окисления метиленового голубого [77].

Альтернативой ГТО может служить микроволновая обработка гелей  $\text{TiO}_2$ , которая позволяет повысить степень кристалличности продукта и получить НЧ меньшего размера. В [78] переходом от традиционного прокаливания геля  $\text{TiO}_2$  к его микроволновой обработке удалось снизить размер НЧ от 30–40 до 15–20 нм и повысить фотоактивность НДП  $\text{TiO}_2$  в реакциях окисления 4-нитрофенола и паров изопропанола. Этот подход применим и для синтеза НДП  $\text{ZnO}$ , фотокаталитически активных в реакции окисления метилоранжа [79] и 4-нитрофенола [80], а также восстановления  $\text{Cr(VI)}$  [80].

Замедление роста НЧ  $\text{TiO}_2$  в ходе термообработки может быть достигнуто введением добавок, кристаллизующихся совместно с диоксидом титана, например  $\text{SiO}_2$ . Роль кремнезема в составе НДП  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , образующихся при совместном гидролизе ТБТ и тетраэтилортосиликата (ТЭОС) или же при прокаливании смеси отдельно приготовленных зольей  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  [81, 82], заключается в ингибировании роста НЧ и превращении анатаза в рутил в условиях термообработки [81, 83–86]. Так, при увеличении доли  $\text{SiO}_2$  от 0 до 0,3 в составе НДП  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , полученных термообработкой смеси зольей, размер НЧ анатаза уменьшается от 17 до 4 нм, а удельная поверхность композита возрастает от 30 до 240 м<sup>2</sup>/г [81]. Такие наноструктуры фотоактивны



**Рис. 2.** Зависимость размера  $d$  наночастиц  $\text{TiO}_2$ , сформированных на поверхности НЧ кремнезема, от температуры прокаливания НДП  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  [88].

в реакции окисления красителей [82, 83, 85, 87], цианид-ионов [84], газофазного окисления этилена [81] и оксидов азота [86].

В [88] НДП  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  получали, проводя гидролиз ТБТ в присутствии 150–160 нм частиц кремнезема в условиях ультразвуковой обработки. Размер НЧ  $\text{TiO}_2$ , закрепленных на поверхности  $\text{SiO}_2$ , определяется, главным образом, температурой прокаливания порошков и растет от 4–5 нм при 500–600 °C до 11–12 нм при 1000 °C (рис. 2).

Аналогичным образом могут быть приготовлены НДП  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  [217] и  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  [89], фотокаталитически активные в реакциях окисления метилоранжа [90] и метиленового голубого [89]. Нанодисперсные порошки  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , синтезированные гидролизом ТИПТ в порах силикагелей промышленных марок с последующим прокаливанием при 450–550 °C, проявляют фотокаталитические свойства в реакции разложения трихлорэтилена [91, 92].

Ограничение роста НЧ  $\text{TiO}_2$  при вызревании и термообработке достигается также при проведении гидролиза прекурсоров  $\text{Ti(IV)}$  в присутствии ПАВ и различного рода объемных органических молекул (аминов, полимеров и др.). Так, в [93] НДП  $\text{TiO}_2$  получали гидролизом ТБТ в этаноле в присутствии додециламина при 40–80 °C с последующим отжигом вызревшего в течение 2 суток геля при 350–500 °C.

Вводя в раствор, где происходит гидролиз соединений  $\text{Ti(IV)}$ , ПАВ различной природы, можно изменять форму кристаллов НДП  $\text{TiO}_2$ . Так, при гидролизе  $\text{TiCl}_4$  или ТБТ в присутствии додецилбензолсульфоната натрия после прокаливания образуются НЧ эллиптической формы длиной до 500 нм, в системах с додецилсульфатом натрия — НЧ кубической формы, а оксипропилцеллюлоза способ-

ствуется формированию наностержней  $\text{TiO}_2$  [94]. Гидролиз ТИПТ в присутствии хлорида цетилпиридиния [95] или бромида цетилтриметиламмония [96] с последующей ГТО при  $180^\circ\text{C}$  дает НДП  $\text{TiO}_2$  с размером частиц 8 нм.

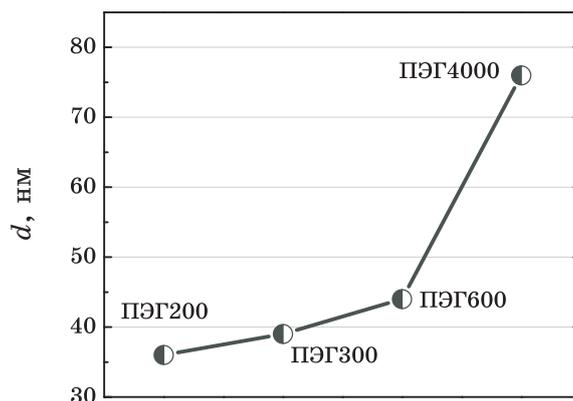
В [97] пористые НДП  $\text{TiO}_2$  с размером частиц 5 нм и диаметром пор 2–8 нм получали в присутствии неионогенного ПАВ Tween-80 (полиоксиэтиленсорбитана) гидролизом прекурсоров титана в ионной жидкости — гексафторфосфате 1-метил-3-бутилимидазолия. Благодаря несмешиваемости ионной жидкости с водой и ее способности стабилизировать растущие НЧ  $\text{TiO}_2$ , гидролиз характеризуется плавностью и завершенностью, а кристаллизация НЧ происходит уже при комнатной температуре. Полученные в таких средах НДП  $\text{TiO}_2$  обладают фотоактивностью в реакции окисления 4-хлорфенола [97].

В [98, 99] НДП  $\text{TiO}_2$  получали в присутствии триблоксополимера Pluronic 123. Состав этого полимера может быть описан как  $(\text{ЭО})_{20}-(\text{ПО})_{70}-(\text{ЭО})_{20}$ , где ЭО и ПО соответствуют фрагментам  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  и  $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CHO}-$ . При таком способе синтеза образуются наностержни рутила диаметром 10–20 нм и длиной 100–200 нм, на поверхности которых закреплены 5–15 нм частицы анатаза. Эти материалы обладают фотокаталитической активностью в реакции окисления фенола [98] и 4-хлорфенола [100] в водных растворах, а также изопропанола в газовой фазе [99]. Аналогичным образом проводился синтез НДП  $\text{TiO}_2$  в присутствии блок-сополимера Pluronic F127 состава  $(\text{ЭО})_{106}-(\text{ПО})_{70}-(\text{ЭО})_{106}$  [96].

В [101] НДП  $\text{TiO}_2$  синтезировали, проводя окислительный гидролиз  $\text{TiCl}_3$  в этаноле при  $70^\circ\text{C}$  в присутствии полиэтиленгликолей (ПЭГ). Установлено, что размер и фазовый состав НЧ  $\text{TiO}_2$  определяются молекулярной массой полимера ( $M$ ). В диапазоне  $M$  от 200 до 4000 формируются НЧ анатаза размером от 36 до 76 нм (рис. 3). При более высоких значениях  $M$  образуются НЧ брукитной модификации  $\text{TiO}_2$  размером 70–80 нм. Такие материалы проявляют фотоактивность в реакциях окисления красителей.

В [45] в качестве темплата использовали лецитиновый липид, выделенный из яичного белка. Липид способствует образованию НДП  $\text{TiO}_2$  с кристаллами в форме нанодисков толщиной порядка 0,5 нм и диаметром 9–10 нм, фотоактивных в реакции окисления метилоранжа.

Гидролиз алкоксидов титана(IV) в безводных спиртовых средах проходит значительно медленнее, чем в воде, что позволяет достичь более высокой степени кристалличности НДП  $\text{TiO}_2$  без применения сольвотермальной обработки. Так, в [102] золь–гель-превращением ТИПТ в изопропаноле или этаноле с последующим высушиванием полученного геля при  $70^\circ\text{C}$  и отжигом ксерогеля при  $200-500^\circ\text{C}$  получены 7–12 нм кристаллы  $\text{TiO}_2$  преимущественно анатазной модификации (более 90% анатаза), обладающие высокой фотокаталитической активностью в реакции разложения NO. Гидролизом ТБТ в



**Рис. 3.** Размер наночастиц  $\text{TiO}_2$  анатазной модификации как функция молекулярной массы ПЭГ, присутствующего в растворе при окислительном гидролизе  $\text{TiCl}_3$  [101].

этанол в присутствии  $\text{HNO}_3$ , высушиванием полученного геля и его прокаливанием при  $450^\circ\text{C}$  были синтезированы НЧ анатаза размером 7 нм, проявляющие фотокаталитические свойства в реакции окисления фенола в водных растворах [103]. При проведении гидролиза ТИПТ в изопропанол, с последующей сушкой геля при  $80^\circ\text{C}$ , и отжиге при  $400\text{--}600^\circ\text{C}$  были сформированы кристаллы  $\text{TiO}_2$  величиной 10–20 нм, проявляющие активность в реакции фотоокисления метиленового голубого [104]. Гидролиз ТБТ в бутаноле дает после прокаливании НДП анатаза с размером частиц 16 нм, которые могут быть использованы в качестве ФК окисления метилоранжа [105].

В [106] предложен оригинальный метод контролируемого гидролиза ТИПТ или ТБТ в этаноле водой, выделяющейся *in situ* в результате образования этилового эфира уксусной кислоты в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Прокаливание полученных НДП  $\text{TiO}_2$  при  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  дает 12–16 нм частицы анатаза, фотоактивные в реакциях окисления органических красителей. Гидролизом ТИПТ водой, выделяющейся при этерификации олеиновой кислоты этиленгликолем, получались НДП  $\text{TiO}_2$ , фотокаталитически активные в реакции осаждения серебра [107].

Гидролизом ТБТ в *n*-бутаноле в присутствии ледяной уксусной кислоты в условиях ультразвуковой обработки раствора можно приготовить гели  $\text{TiO}_2$ , после сушки и прокаливании которых при  $500^\circ\text{C}$  образуются НЧ анатаза размером 12 нм [108]. Ультразвуковое воздействие на раствор ускоряет гидролиз ТБТ и способствует уменьшению размера НЧ  $\text{TiO}_2$ . Синтез, проведенный в аналогичных условиях при использовании в качестве исходного вещества тетраэтоксид титана, дает НДП  $\text{TiO}_2$  с размером зерна 8 нм [95].

В [109] НДП  $\text{TiO}_2$  получали, проводя последовательно осаждение

$\text{Ti}(\text{OH})_4$  аммиаком из раствора  $\text{TiCl}_4$ , высушивание осадка, его растворение в безводном этаноле, повторное высушивание и прокаливание остатка. Такая процедура приводит к образованию 30–40 нм частиц анатаза, сохраняющих термическую стабильность вплоть до  $800^\circ\text{C}$  и проявляющих фотокаталитические свойства в реакциях окисления органических красителей.

Эффективным методом управления размером НДП  $\text{TiO}_2$  служит проведение гидролиза прекурсоров титана в мицеллярных средах. Так, в [110] гидролизом ТБТ в присутствии триэтиламина в обратномицеллярных средах, образованных водой, солюбилизированной бромидом гексадецилтриметиламмония в циклогексаноле, получали золь аморфного  $\text{TiO}_2$ , прокаливанием которого при  $550^\circ\text{C}$  были приготовлены НЧ анатаза размером 15 нм, фотокаталитически активные в реакции окисления метилоранжа. Совместным гидролизом ТИПТ и ванадила аммония в обратномицеллярной среде, образованной ПАВ Тритон X-100 в смеси *n*-гептан/гексанол, с последующей термообработкой получали НДП смешанного оксида ванадия-титана с размером частиц 8–13 нм, обладающих фотокаталитическими свойствами в реакции окисления толуола при действии видимого света [111].

Одним из подходов к повышению степени дисперсности НДП  $\text{TiO}_2$  является ультразвуковая обработка раствора, в котором происходит золь–гель-превращение прекурсоров титана. Этот метод применяли для получения НДП  $\text{TiO}_2$  с размером частиц 5–10 нм, используемых для фотокаталитического окисления 4-хлорфенола [112], бисфенола-А [113], 3-нитрофенола [114], ряда органических красителей [115], газофазного окисления ацетона [116, 117]. Дегидратация  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  в присутствии ПВП под действием ультразвукового излучения приводит к образованию НДП  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с размером частиц 40–100 нм, фотоактивных в реакции окисления метилоранжа [118].

Для получения высокодисперсных порошков  $\text{TiO}_2$  широко применяют пиролитические методы, которые заключаются в сжигании прекурсоров титана в пламени при горении смесей газов различного состава. В [119] НЧ анатаза были синтезированы из  $\text{TiCl}_4$  в водородно-кислородном пламени. В нем происходят следующие процессы: а) действие воды, выделяющейся при горении водорода, ведет к гидролизу тетрахлорида титана в оксид и б) окисление до  $\text{Cl}_2$  части ионов хлора, «освободившихся» при гидролизе. Согласно [119], вводя в смеси различные количества  $\text{TiCl}_4$ , можно приготовить НЧ с размером от 15 до 30 нм, а, изменяя скорость газового потока и температуру сжигания в интервале  $1400\text{--}1700^\circ\text{C}$ , регулировать содержание анатазной модификации в НДП  $\text{TiO}_2$  от 40 до 80%. Все эти материалы обладают фотокаталитической активностью в реакциях окисления аммиака, органических красителей, а также разрушения стенок бактерий [119], окисления изопропанола в водных сре-

дах [120]. При терморазложении паров ТИПТ получают кристаллы анатаза 10–20 нм [121].

Сжигание  $\text{TiCl}_3$  в токе сухого кислорода дает НДП  $\text{TiO}_2$ , проявляющие фотокаталитические свойства в реакциях окисления фенола в водных растворах, а также метанола, этанола и ацетальдегида в газовой фазе [122], а окислительный гидролиз  $\text{TiCl}_3$  в токе смеси кислорода и аммиака приводит к формированию НЧ размером 12–13 нм, пригодных для фотокатализа реакций окисления ряда пестицидов [123]. Пиролизом ТИПТ в толуоле были синтезированы НДП, фазовый состав которых (~ 80% анатаза и ~ 20% рутила) и размер НЧ (20–50 нм) близки к соответствующим параметрам промышленного  $\text{TiO}_2$  Degussa P25, широко использующегося в качестве эталонного материала для сравнения фотокаталитической активности диоксид-титановых наноматериалов, приготовленных по различным методикам [124]. Продуктами пиролиза смеси ТИПТ и ТЭОС являются нитевидные нанокристаллы  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , фотоактивные в процессе газофазного окисления ртути [125]. Терморазложением оксиацетилацетоната титана при 700–900°C получались НДП  $\text{TiO}_2$  с размером зерна 15–35 нм, которые обладают свойствами ФК в реакции окисления 4-хлорфенола [126].

Сжигание раствора  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  в присутствии глицина при 1500–1800°C дает НДП  $\text{ZnO}$ , фотокаталитически активные в реакции восстановления  $\text{Ag}(\text{I})$  [127]. Термическим разложением соединения  $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiCH}_3)_2]_2$  были синтезированы НДП  $\text{ZnO}$ , способные выполнять функцию ФК газофазного окисления диметилсульфида [128]. Нанодисперсные порошки гексагональной модификации  $\text{ZnO}$  с размером частиц 13 нм получают в результате терморазложения гидроксикарбоната цинка при 320°C [129].

Разновидностью пиролитического подхода является синтез НДП диоксида титана с применением самовоспламеняющихся смесей. В состав этих смесей входит прекурсор  $\text{TiO}_2$ , окислитель и вещество-топливо. Первые два компонента часто объединены в одно вещество — нитрат титанила, а в качестве топлива обычно используют аминокислоты или многоатомные спирты. Нагрев таких смесей до 300–350°C приводит к их самовоспламенению и горению с образованием высокодисперсного  $\text{TiO}_2$ . Так, в [130–134] НДП  $\text{TiO}_2$  получали при сгорании раствора, содержащего нитрат титанила и глицин  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ . Продукты реакции характеризуются повышенной, по сравнению с промышленным образцом  $\text{TiO}_2$  марки Degussa P25, концентрацией поверхностных гидроксигрупп [133], что должно способствовать протеканию окислительных фотокаталитических реакций с участием образующихся из них при облучении радикалов  $\text{OH}^\bullet$ . Фотокаталитическая активность этих НДП изучалась в реакциях дегградации полимеров [130, 131], минерализации *o*-толуидина [132] и нитропроизводных бензола [133], окисления фенола и 4-нитрофенола с одновременным восстановлением  $\text{Cu}(\text{II})$  или  $\text{Cr}(\text{VI})$  [134].

В [135] НДП смешанного оксида  $Ti_{1-x}Zr_xO$  синтезировали методом ультразвукового диспергирования и пиролиза раствора, содержащего смесь  $TiCl_4$  и  $ZrOCl_2$ . При этом образуются 8–12 нм кристаллы, фотоактивные в реакции деструкции родамина Б.

Для получения НДП  $TiO_2$  применяют также механохимический метод синтеза. Так, в [136, 137] механохимической обработкой смеси  $TiOSO_4 \cdot H_2O$  и  $Na_2CO_3$  с последующим прокаливанием продукта при 300–700°C были приготовлены НДП  $TiO_2$  с размером зерна 20–50 нм. Смалывание смеси  $ZnCl_2$  и  $Na_2CO_3$ , разбавленной хлоридом натрия, дает НДП  $ZnO$  с размером кристаллов 28–57 нм [138].

В последние годы разработаны методы синтеза нанонитей или нановолокон диоксида титана, которые находят широкое применение для получения фотокаталитически активных материалов — бумаги, тканей, полимеров и т.д. Так, в [139] нанонити  $TiO_2$ , фотоактивные в реакции окисления метиленового голубого, готовили отжигом нановолокон ПВП, пропитанных ТИПТ. В [140] получены нанонити  $TiO_2$ , внутренняя часть которых образована НЧ анатаза, а поверхность — НЧ брукита. Метод синтеза заключается в спекании  $TiO_2$  с  $K_2CO_3$ , протонировании полученного слоистого материала ионным обменом в растворе соляной кислоты и отжиге при 600°C. Такой материал обладает фотокаталитическими свойствами в реакции окисления йодид-анионов в водных растворах. Нанонити  $TiO_2$ , которые образуются при ГТО продукта гидролиза ТБТ в щелочных средах [141], проявляют фотоактивность в реакции окисления метиленового голубого. Аналогичным образом нанонити диоксида титана длиной в десятки микрон и диаметром 20–100 нм в [142, 143] синтезировали, исходя из промышленного  $TiO_2$  Degussa P25. Они могут применяться в качестве ФК выделения водорода из водно-метанольных смесей [142] или же использоваться для приготовления фотокаталитических мембран для очистки воды [143]. Для этого нанонити  $TiO_2$  смешивали с полимером Pluronic F127, наносили на стеклянный фильтр и высушивали. После прокаливания полученной пленки при 700°C образуется мембрана, которую можно использовать для фотокаталитической очистки воды от гуминовых кислот [143]. Наностержни и нанонити  $TiO_2$  можно приготовить также электрофоретическим осаждением НЧ диоксида титана в порах анодированного алюминия с последующим прокаливанием и удалением матрицы  $Al_2O_3$  растворением в щелочи [144]. Образующиеся при этом упорядоченные массивы наностержней  $TiO_2$  обладают фотокаталитической активностью в реакции окисления родамина Б. Нанонити  $TiO_2$  [141] и  $TiO_2/SiO_2$  [145], полученные методом электроспиннинга соответствующих зольей (продавливанием раствора через тонкие фильтры в сильном электрическом поле), обладают фотокаталитическими свойствами в реакциях окисления метилоранжа [141], ацетальдегида в газовой фазе [145], а также восстановления  $Ag(I)$  [145].

Разработан также ряд подходов к получению стержне- и нитевидных нанокристаллов оксида цинка. Так, в [146] предложен двухстадийный синтез упорядоченных массивов наностержней ZnO. На первом этапе раствор нитрата цинка с добавкой гексаметиленetetрамина наносят при помощи спин-коутинга (нанесение тонкого слоя жидкости на поверхность быстро вращающейся пластины) на поверхность проводящего стекла и прокалывают его при 200°C. Образующиеся при этом НЧ ZnO играют роль зародышей — центров кристаллизации будущих наностержней оксида цинка, которые формируются при ГТО стеклянной пластины в растворе того же состава при 95°C на протяжении 10–30 ч. Полученные наностержни ZnO активны как ФК окисления родамина Б [146]. Подобная идеология была использована в [147] для получения массивов нанолент ZnO шириной 100–500 нм и длиной в десятки микрон. На первом этапе синтеза на кремниевую подложку осаждали НЧ SnO<sub>2</sub> размером 5–10 нм, полученные ГТО щелочного раствора SnCl<sub>4</sub> при 180°C с последующим отжигом при 300°C. Оксид цинка осаждали на НЧ SnO<sub>2</sub> из газовой фазы, нагревая смесь ZnO и графита до 950°C в токе азота. Полученные НДП ZnO обладают высокой фотоактивностью в реакции окисления метилоранжа [147]. Аналогичный подход применяли в [148] для получения массивов пористых нанолент TiO<sub>2</sub>. В этом случае в качестве зародышей использовали 7 нм кристаллы анатаза, осажденные на поверхности титановой фольги, которую затем подвергали ГТО в щелочных растворах. Фотокаталитическая активность нанолент TiO<sub>2</sub> в реакции газофазного окисления изопропанола более чем вдвое превышает активность TiO<sub>2</sub> марки Degussa P25 [148].

Для получения наностержней ZnO на различных подложках используется метод термического испарения оксида цинка и его пересаживания из газовой фазы [149]. Стержневидные нанокристаллы ZnO формируются при длительном выдерживании концентрированного золя ZnO и его последующей коагуляции гексаном [150]. Наностержни ZnO, синтезированные окислением цинковой фольги в водно-формамидной смеси, проявляют фотоактивность в реакции окисления 4-хлорфенола [151].

Успешно развиваются методы электрохимического получения наноструктурированных оксидов металлов. Так, в [152] электро травлением медного электрода в растворе бихромата калия получены НДП Cu<sub>2</sub>O с размером частиц 35 нм. Здесь же следует упомянуть о синтезе НДП WO<sub>3</sub> размером 30–60 нм методом дугового электро разряда при токе 25–50 А, пропускаемом через вольфрамовый электрод, погруженный в деионизированную воду [153]. Полученные таким способом материалы проявляют фотокаталитическую активность в реакциях окисления родамина Б [153] и метилоранжа [152]. Отметим, что подавляющее большинство известных примеров электрохимического синтеза относится к получению нанокри-

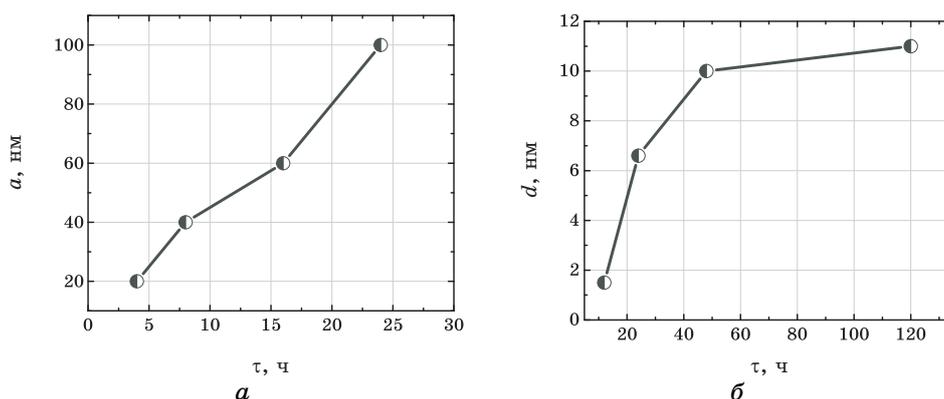
сталлических полупроводниковых пленок на электроде-подложке и будет рассмотрено в следующем разделе.

**Нанодисперсные порошки металлных полупроводников.** Синтез титанатов и цирконатов металлов, как правило, осуществляют совместным гидролизом соединений Ti(IV) и Zr(IV) с солями других металлов и последующей ГТО полученных гелей или осадков. Так, например, совместный гидролиз алкоксидов титана и стронция с последующей термообработкой дает 8–10 нм кристаллы SrTiO<sub>3</sub>, фотоактивные в реакции газофазного окисления ацетальдегида [154]. Среди трех методов получения НДП титаната стронция — совместного гидролиза прекурсоров Ti(IV) и Sr(II) (размер частиц 30 нм), твердофазной высокотемпературной реакции (140 нм) и механохимической обработки смеси прекурсоров (30 нм), гидrolитический подход позволяет получить наиболее эффективные ФК выделения водорода из водно-метанольных растворов [155]. При совместном гидролизе смесей соединений Ti(IV) и Zr(IV) [156] или Ni(II) и Ti(IV) [157] и прокаливании образующихся золей получают НДП ZrTiO<sub>4</sub> [156] или NiTiO<sub>3</sub> [157]. Разложением комплексов никеля, меди или цинка с триэтанолламином в смеси с тартратом титана и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> при 550–700°C был приготовлен ряд нанодисперсных НДП состава M<sub>x</sub>Mo<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>6</sub> (M = Ni, Cu, Zn) с размером частиц 15 нм [158], из которых содержащие никель НДП оказались активными в реакции фотокаталитического окисления ряда красителей.

Нанодисперсные порошки Y<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> с размером частиц 4–7 нм были получены из нитратов металлов термообработкой в среде стеариновой кислоты, которая одновременно выполняет и функцию темплата, ограничивающего рост кристаллов НДП [159]. Такой материал обладает фотокаталитической активностью в реакции окисления метилоранжа.

Гидролиз и ГТО органопроизводных и комплексов Ta(V) и Nb(V) в присутствии различных добавок приводит к формированию танталатов и ниобатов. Так, в [160] НДП Na<sub>2</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>11</sub> синтезировали гидролизом пентаэтокситантала в щелочных растворах в присутствии ЦТМАБ. Образующийся гель выдерживали при 96–98°C в течение 24 ч, после чего удаляли темплат промывкой этанолом и прокачивали 500°C. Проводя отжиг геля без удаления темплата, получали мезопористый материал с порами размером 35 нм, образованными пустотами между слабоагрегированными 25 нм НЧ. Такие материалы можно применять в качестве ФК полного разложения воды [160]. Гидротермальная обработка смесей оксида тантала и Ва(ОН)<sub>2</sub> при 270°C приводит к формированию наностержней ВаТа<sub>2</sub>O<sub>6</sub> длиной 50–200 нм и диаметром 5–30 нм, фотоактивных в реакции окисления роданина В [161].

Нанодисперсные порошки ниобата калия состава K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> получали ГТО оксида ниобия в сильнощелочном растворе (1,0 моль/л КОН) при 150–200°C и использовали как ФК окисления красителей [162] и выделения водорода из водных растворов метанола [163].



**Рис. 4.** Зависимость толщины  $a$  нанопластинок  $\text{Bi}_2\text{WO}_4$  (а) и размера  $d$  наночастиц  $\text{Zn}_2\text{WO}_4$  (б), формирующихся в условиях ГТО, от продолжительности термообработки  $\tau$  (по данным [168] (а) и [170] (б)).

Для увеличения фотоактивности таких слоистых материалов их после синтеза иногда обрабатывают раствором гидроксида тетрабутиламмония, объемные молекулы которого интеркалируются в межгалерейное пространство ниобата [163]. Это приводит к расширению межслоевых каналов и облегчению диффузии субстратов фотопревращения во внутренние полости ФК.

Вольфраматы металлов получали при взаимодействии их солей с вольфрамовой кислотой или ее солями, часто в виде полиядерных соединений. Так, в реакции между  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в присутствии диэтилентриаминопентауксусной кислоты образуются НДП  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , прокалывание которых при 350–600°C дает активные ФК окисления родамина Б [164]. В некоторых случаях для получения более активного нанофотокатализатора эту методику дополняют микроволновой [165, 166] или сольвотермальной [166] обработкой образующегося НДП  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  в присутствии этиленгликоля. При ГТО раствора, содержащего нитрат висмута и вольфрамат натрия, получали НДП  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , имеющие форму пластинок [167, 168]. Размер их ребра зависит от температуры и длительности ГТО (рис. 4, а) и растет от 20 до 100 нм при увеличении продолжительности термообработки от 4 до 24 ч.

Активные ФК окисления родамина Б были приготовлены в процессе ГТО раствора аммонийно-цитратной соли висмута  $\text{Bi}(\text{NH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и вольфрамата натрия [169].

В ходе ГТО раствора, содержащего вольфрамат натрия и нитрат цинка, а также ЦТМАБ в концентрации, обеспечивающей создание цилиндрических мицелл, при 120–140°C формируются стержневидные нанокристаллы  $\text{Zn}_2\text{WO}_4$  [170]. При температуре выше 160°C процесс переходит из термодинамического в кинетический режим,

при котором продуктом ГТО являются нанокристаллы  $Zn_2WO_4$  изотропной формы. Размер таких НЧ, как и в случае НДП  $Bi_2WO_4$ , определяется длительностью ГТО (рис. 4, б).

Аналогичные подходы применяются для получения НДП  $Bi_2MoO_6$ , которым также присуща фотоактивность в реакции окисления родамина В [171, 172].

Гидротермальная обработка растворов солей олова, цинка и лантана приводит к образованию НДП  $Zn_2SnO_4$  [173] и  $La_2Sn_2O_7$  [174] с размером зерна 20–60 нм, обладающих фотокаталитической активностью в реакции окисления метилоранжа [173, 174] и выделения водорода из растворов метанола [174]. Аналогичные подходы используют для синтеза НДП  $SrSnO_3$  [175],  $Pb_2Sn_2O_6$  [176] и  $ZnGa_2O_4$  [177], проявляющих фотокаталитические свойства в реакциях разложения воды [175], окисления бензола [177] и метилоранжа [178].

Для получения НДП ванадатов металлов применяют весь арсенал методов, рассмотренных выше для оксидов и других металлатов. Так, в [179] синтезировали пластинчатые нанокристаллы  $BiVO_4$  толщиной 10–40 нм, проводя при 200°C ГТО раствора, содержащего ванадат аммония, нитрат висмута и структуронаправляющий агент — додецилбензосульфат натрия. Микроволновая обработка раствора смеси нитрата церия и  $NH_4VO_4$  в присутствии ПЭГ-600 дает НЧ ортованадата церия размером 15–20 нм [180]. Полученные таким образом НДП ванадатов проявляют фотоактивность в реакциях окисления красителей.

Ультразвуковая обработка раствора, содержащего смесь цитратов  $Sr(II)$  и  $Fe(III)$ , с последующим прокаливанием полученного материала при 700–800°C приводит к образованию НДП  $SrFeO_{3-x}$ , характеризующегося слоистой перовскитной структурой и фотоактивностью в реакции окисления фенола при действии видимого света [181].

### 3. НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ

Основная цель, преследуемая при нанесении наноструктурированных полупроводниковых пленок на различные подложки (стекло, бумагу, ткани, древесину, металлы, синтетические полимеры и др.), заключается в придании этим материалам способности к фотокаталитическому окислению летучих токсических соединений в воздухе, а также к фотокаталитическому самоочищению путем разложения адсорбированных органических соединений и болезнетворной микрофлоры. В связи с этим, большинство описанных пленочных нанокаталитизаторов основано на наиболее активном в таких реакциях ПП — диоксиде титана. Фотокаталитическую активность таких пленок испытывают, главным образом, в реакциях окисления красителей, жирных кислот и фенолов, газофазного окисления оксидов

азота и летучих органических соединений, а также деструкции стенок бактерий. Среди других сфер применения наноструктурированных полупроводниковых пленок следует отметить солнечные ячейки, служащие для фотоэлектрохимического преобразования солнечной энергии, а также системы фотоэлектролиза воды.

**Нанокристаллические пленки оксидных полупроводниковых фотокатализаторов.** Для получения нанокристаллических пленок (НКП) металл-оксидных ПП, наряду с традиционным золь-гель-синтезом, широко используют методы осаждения из газовой фазы, а также методы электрохимического осаждения из растворов.

Популярным подходом к получению пористых НКП ПП является метод медленного (со скоростями 1–2 мм/мин) вытягивания субстрата (как правило, стеклянной пластины или волокна) из коллоидного раствора полупроводниковых НЧ, содержащего полимерные порообразующие агенты и другие функциональные компоненты, в частности, повышающие вязкость раствора. В англоязычной литературе этот метод получил название ‘dip coating’ [12]. Толщина пленок определяется числом повторений упомянутой процедуры, а параметры пористой структуры — размером и типом молекул порообразующей добавки и условиями термообработки. После высушивания и отжига пластин получают нанопористые пленки, в которых поры образованы неплотно агрегированными НЧ ПП. Таким методом получают НКП из золь TiO<sub>2</sub>, синтезированных гидролизом ТИПТ или TiCl<sub>4</sub> в присутствии ПАВ Тритон X-100 [182–186], триблок-сополимеров Pluronic 123 [187], Pluronic F127 или Brij 58 ((ЭО)<sub>20</sub>C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>) [188], неионогенного ПАВ Tween 20 [189], метилцеллюлозы [190], смесей терпинеола и оксипропилцеллюлозы [191], ПВС [192] и ПЭГ [193]. В последнем случае наблюдали линейную зависимость между числом повторений процедуры вытягивания и толщиной пленки, которая растет от 0,9 до 5,4 мкм при увеличении числа повторений от 5 до 30 [191].

В качестве исходного коллоида использовались также золь TiO<sub>2</sub>, полученный в обратномицеллярной среде вода/Тритон X-100/гексан [194], суспензии нанокристаллов TiO<sub>2</sub>, полученных ГТО и диспергированных при помощи ультразвуковой обработки [195], а также золи SnO<sub>2</sub>, синтезированные гидролизом SnCl<sub>4</sub> в изопропанол [196]. Относительно толстые (~ 10 мкм) оптически прозрачные НКП диоксида титана получают из золь TiO<sub>2</sub>, смешанных с сильновязкими высокомолекулярными ПЭГ (марки Карбовакс) [197].

При расслоении титанатов щелочных металлов путем интеркаляции массивного катиона тетрабутиламмония образуются отрицательно заряженные субнанометровые слои TiO<sub>2</sub>. В присутствии катионного ПАВ, — хлорида октадециламмония, — эти нанослои концентрируются на границе раздела фаз раствор/воздух, что позволяет вытягивать из таких растворов ультратонкие пленки с НЧ TiO<sub>2</sub> толщиной порядка 0,75 нм и латеральными размерами до 1 микрона [198].

Приготовленные рассмотренными способами пленки обладают фотоактивностью в реакциях окисления органических красителей [182, 183, 185, 190, 194, 195, 192, 199], 4-хлорфенола [200], *o*-хлоранилина [201], креатинина [189], салициловой [188] и стеариновой кислот [197, 202], восстановления металлов платиновой группы и выделения водорода из водно-этанольных смесей [184], газофазного окисления формальдегида [203], ацетона [194, 186], изопропанола [204], трихлорэтилена [205], толуола и ацетальдегида [191], а также антибактериальной активностью [187, 194, 196, 206].

При использовании золя  $\text{TiO}_2$ , синтезированного из неорганических прекурсоров —  $\text{TiOSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , НКП формируются даже при комнатной температуре без дополнительной термообработки. При введении в исходный золь примеси солей металлов можно получить НКП допированного (например, Fe(III), Cr(III) или Co(II) [182]) диоксида титана и бинарных наноструктур ( $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  [207]), а также пленочные металл-полупроводниковые нанокомпозиты, например,  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  [208].

Вытягиванием проводящего стекла ИТО из коллоида  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , синтезированного при взаимодействии  $\text{BiI}_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}$  в ацетонитриле, можно приготовить пленочные фотоэлектроды для преобразования видимого света в электрическую энергию [209].

В качестве подложки для формирования пленок часто используют оптическое волокно [210–212]. Нанокристаллические пленки  $\text{TiO}_2$ , полученные таким способом из раствора, содержащего ПЭГ-600, обладают фотобактерицидным действием [211] и фотоактивностью в реакциях разложения оксидов азота [210] и окисления 4-хлорфенола [212]. Этим же методом можно готовить НКП  $\text{WO}_3$  [213] и  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  [214], проявляющие фотокаталитические свойства в реакциях восстановления воды [213], а также окисления метанола [213] и органических красителей при действии видимого света [214].

Распространенным методом формирования пленок с использованием коллоидов или суспензий ПП, является способ, получивший в англоязычной литературе название ‘spin coating’. Он заключается в нанесении раствора на быстро вращающуюся подложку. При уравнивании центробежной и центростремительной сил, действующих на раствор, достигается его равномерное распределение по поверхности подложки [12]. Толщина пленки определяется скоростью вращения подложки. Таким методом, исходя из суспензии  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 (или же других препаратов промышленного нанокристаллического диоксида титана), получали НКП, фотоактивные в реакциях окисления стеариновой кислоты [215, 216] и оксидов азота [217]. В большинстве случаев берется не готовый ПП, а золи  $\text{TiO}_2$ , в которые иногда вводятся полимерные добавки и загустители [218–222]. После термообработки такие НКП проявляют фотокаталитические свойства в реакциях окисления красителей [218, 221] и расщепления воды [219]. В [223] этим методом получе-

ны НКП ZnO [224], а также  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ , которые после микроволновой обработки использовали в качестве ФК окисления нанесенных на поверхность пленки чернил.

Пленки  $\text{TiO}_2$ , обладающие бактерицидным эффектом, в [225] получали нанесением на стекло смеси  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 с Тритоном X-100 и ацетилацетоном, с последующим отжигом при  $450^\circ\text{C}$ . Аналогичным способом, исходя из смеси комплексов  $\text{Vi(III)}$  с 2-этилгексаноатом и ванадия(V) с оксиацетилацетоном в присутствии ПЭГ-300, были изготовлены НКП ванадата висмута, которые можно применять в качестве рабочего электрода для фоторазложения воды [226].

Пористые фотоактивные НКП  $\text{TiO}_2$  могут быть синтезированы с использованием в качестве порообразующего агента углеродных наносфер, которые формируются ГТО растворов глюкозы [227]. Пропиткой активированного угля золей  $\text{TiO}_2$  с добавками ПЭГ-400 с последующей термообработкой получали ФК окисления метилового голубого [228]. Применение ПЭГ позволяет также создать пористые НКП  $\text{TiO}_2$  или  $\text{ZrO}_2$  и закрепить их на поверхности кварца [193].

Травление титановой пластины 30% раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$  при  $80^\circ\text{C}$  с последующим прокаливанием подложки при  $450^\circ\text{C}$  дает НКП  $\text{TiO}_2$  толщиной порядка 2 мкм, образованные 20–30 нм частицами анатаза и наностержнями  $\text{TiO}_2$  длиной 150 нм [229]. Эти пленки проявляют фотоактивность в реакции окисления родамина Б.

В качестве носителя полупроводниковых нанофотокатализаторов часто применяют бумагу и ткани. Так, в [230] НКП  $\text{TiO}_2$  осаждали на поверхность бумаги, используя золь  $\text{SiO}_2$  в качестве связующего компонента, обеспечивающего прочный контакт между волокнами целлюлозы и НЧ диоксида титана. Облучение такого материала приводит к обесцвечиванию нанесенного на его поверхность родамина Б. Осаждением НЧ  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  на ватмановской бумаге были приготовлены ФК выделения водорода из растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  при действии солнечного света [231].

Пропитка волокон хлопка золей  $\text{TiO}_2$  и его последующая термообработка при  $150^\circ\text{C}$  позволяет получать хлопчатобумажные ткани, обладающие фотобактерицидными свойствами [232], а также волокнистые ФК окисления фенола [233], метиленового голубого [234] и экстрагированных гептаном битумных фракций [234]. Для формирования НКП  $\text{TiO}_2$  на поверхности терморезистивных полимеров часто применяют ультразвуковую обработку [235, 236]. Такие материалы могут использоваться для фотокатализа реакций окисления красителей [235, 236] и галогенпроизводных фенола [235]. Осаждение сульфидов кадмия и цинка на шелковые волокна из горячего ( $80^\circ\text{C}$ ) раствора, содержащего нитраты металлов и ацетамид, дает ФК окисления метилоранжа [237].

Пленочные покрытия, обладающие фотокаталитическим действием, могут быть сформированы на поверхности разнообразных термоустойчивых материалов, в частности, керамики и металлов.

Так, в результате отжига макропористой керамики, пропитанной суспензией нанокристаллического  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 [238], были созданы материалы, пригодные для фотокаталитического окисления фенола, а в случае пропитки коллоидом  $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$  — для окисления красителей различных классов [239]. Свойствами ФК окисления фенола обладают также продукты термообработки активированного угля, пропитанного золей диоксида титана [240]. Аналогичная процедура с использованием пористого никеля и зольей  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  применялась для приготовления ФК газофазного окисления ацетальдегида [241].

Один из подходов к синтезу нанофотокатализаторов связан с использованием титановой фольги. В ходе гидротермальной обработки отожженной на воздухе фольги в сильнощелочном растворе формируются пленки, состоящие из наностержней  $\text{TiO}_2$  [242], а при отжиге — НКП диоксида титана, допированного углеродом [243]. Оба эти материала пригодны для применения в качестве фотоэлектродов катализаторов разложения воды. Термообработка коллоидного  $\text{TiO}_2$ , нанесенного на титановую фольгу, дает также НКП, фотоактивные в реакции окисления гуминовых кислот [244].

Одним из методов создания НКП  $\text{TiO}_2$  в мягких условиях служит осаждение из жидкой фазы (*англ.* ‘liquid phase deposition’), при котором стеклянную подложку погружают в раствор, где происходит гидролиз  $\text{TiF}_4$  [245] или комплекса  $\text{TiF}_6^{2-}$  [246, 247] в присутствии борной кислоты. Последняя связывает анионы фтора в виде  $\text{BF}_4^-$ . Таким методом были получены НКП  $\text{TiO}_2$ , обладающие фотокаталитическими свойствами в реакциях окисления красителей метилоранжа [246], родамина Б [245] и метиленового голубого [247].

Упорядоченные НКП  $\text{TiO}_2$  могут быть сформированы многократным повторением процедуры последовательной адсорбции положительно заряженного поликатиона (полидиаллилдиметиламмония) и отрицательно заряженных НЧ  $\text{TiO}_2$  на поверхности кварца [248]. Нанокристаллические пленки CdS можно получить сульфидированием пленок Ленгмюра–Блоджет арахидата кадмия на кварце [249].

Пленки диоксида титана, фотоактивные в реакциях окисления красителей, готовились в [250] иммобилизацией промышленного  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 на внутренних стенках цилиндрических фотореакторов при помощи полимеров, устойчивых в условиях УФ облучения. При взаимодействии сульфата кобальта и NaOH в пленке политетрафторэтилена получены НЧ  $\text{Co}_3\text{O}_4$  размером 3–10 нм, фотокаталитически активные в реакциях окисления красителей [251].

Для формирования пористых НКП  $\text{TiO}_2$  применялся также метод нанесения в электрическом поле. Воздействие поля на смесь НЧ  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25) с ПВС приводит к образованию микроканалов между глобулами полимера, благодаря чему в результате отжига получают пленки диоксида титана, обладающие системой внут-

ренных разветвленных микропор [252]. Пористость таких пленок благоприятствует протеканию на их поверхности фотокаталитических реакций окисления фенола в водных растворах и газофазного окисления ацетальдегида [252].

Осаждение сульфида кадмия на поверхность микрокапсул полистирола приводит к НКП CdS с размером частиц 2–5 нм; их фотокаталитические свойства исследовались в реакции выделения водорода из растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  [253].

Важное место среди методов изготовления фотоактивных НКП занимает осаждение из газовой фазы, которое может осуществляться как в физических, так и химических процессах [12]. В первом случае рост НКП происходит за счет конденсации субстрата на поверхности подложки в виде НЧ, во втором — при разложении или окислении парообразного прекурсора и осаждении продуктов реакции на поверхность нагретой подложки. Рост отдельных НЧ происходит в результате компенсации напряжений, возникающих в осажденной на начальном этапе сплошной пленке ПП (механизм Странского–Крастанова) [12].

В [254] предложен метод осаждения пленок  $\text{TiO}_2$  в мягких условиях, допускающих применение термически неустойчивых подложек. Пленки формируются при бомбардировании подложки разогнанными в электронном пучке кластерами  $\text{TiO}_2$ , которые, в свою очередь, образуются при окислении паров титана кислородом [254]. Такие НКП проявляют фотоактивность в процессах разложения оксидов азота.

Для формирования НКП  $\text{TiO}_2$  на поверхности термически неустойчивых подложек применяют также метод «холодного» напыления из газовой фазы. Он заключается в осаждении на терморезистивные полимеры частиц аэрозоля  $\text{TiO}_2$ , увлекаемых газовым потоком (азот) со скоростью 300–1200 м/с [255, 256]. Полученные этими методами НКП  $\text{TiO}_2$  обладают фотоактивностью в реакциях окисления 4-хлорфенола [255] и метиленового голубого [256], а также фотобактерицидными и супергидрофильными свойствами [256].

В [215, 216] термическим разложением  $\text{TiCl}_4$  в токе азота на поверхности стекла, покрытого 30 нм слоем  $\text{SiO}_2$ , получали НКП  $\text{TiO}_2$ , фотокаталитически активные в реакции окисления стеариновой кислоты. Пленки  $\text{TiO}_2$ , синтезированные терморазложением 2,4-пентандионата титанила при 500°C, использовали в качестве ФК газофазного окисления изопропанола [257]. Последовательным пиролизом растворов  $\text{SnCl}_4$  и ацетилацетоната титанила в метаноле готовились НКП  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  толщиной до 800 нм, которые могут быть использованы в качестве ФК окисления щавелевой кислоты [258]. Окислением паров титана в токе аргонокислородной смеси с последующим осаждением НЧ  $\text{TiO}_2$  на медные подложки получали НКП с фотобактерицидными свойствами [259]. Пламенно-аэрозольным напылением в [260] форми-

ровали пленочные электроды для разложения воды на основе НКП  $\text{TiO}_2$ . Пиролиз аэрозоля, полученного из раствора хлоридов цинка и индия с добавками тиомочевины, позволяет создать НКП  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ , фотоактивные в реакции выделения водорода из растворов сульфита натрия [261].

При осаждении пленок на поверхности пористых подложек часто применяют метод послойного атомного осаждения (*англ.* ‘atomic layer deposition’) [12, 262]. В этом методе за импульсным инжектированием одного из прекурсоров в реакционную камеру следует ее продувка газом-носителем, удаляющим остатки реагента после его адсорбции на поверхности подложки. Затем осуществляется импульсное введение в камеру второго прекурсора и повторная прокачка газом-носителем. При этом рост НКП происходит в результате чередующихся поверхностных реакций в условиях адсорбционного насыщения, что приводит к формированию высокооднородных и структурно-совершенных пленок. Полученные этим методом НКП  $\text{TiO}_2$  на поверхности мембран  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и никелевых нанонитей проявляют фотокаталитические свойства в реакции окисления метиленового голубого [262].

Фотоактивные НКП  $\text{TiO}_2$  могут быть изготовлены методом магнетронного напыления на стеклянные и металлические подложки. Установлена способность таких материалов выполнять функцию ФК в процессах окисления красителей [263, 264], трихлорфенола [265], разложения воды [266, 267], восстановления  $\text{Ag(I)}$  [268]. Постсинтезное травление таких НКП в растворе плавиковой кислоты позволяет существенно повысить их фотоактивность за счет роста удельной поверхности пленок и концентрации донорных центров. Последний фактор способствует увеличению дырочной проводимости и ускорению процесса миграции фотогенерируемых дырок к поверхности раздела полупроводник/электролит [269]. Комбинированным напылением  $\text{TiO}_2$  и Pt на разные стороны титановой пластины получали фотоэлектроды для полного разложения воды, при котором окисление воды до кислорода происходит на НКП  $\text{TiO}_2$ , а выделение водорода — на платине [270]. Нанокристаллические пленки  $\text{TiO}_2$ , полученные напылением на поверхности стальных ланцетов, обладают фотобактерицидным действием по отношению к бактериям *E.Coli*, что позволяет применять для стерилизации таких инструментов УФ излучение [271]. Этим же методом приготовлены НКП  $\text{TiO}_2$ , характеризующиеся градиентом соотношения O/Ti, возрастающего от 1,93 у подложки до 2.00 на поверхности пленки [272]. Наличие в пленке центров Ti(III) придает им фотокаталитическую активность в реакциях выделения водорода из растворов метанола и кислорода из растворов  $\text{AgNO}_3$  при действии видимого света [272]. Нанокристаллические пленки  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , полученные методом магнетронного напыления [273], применяли в качестве фотоэлектродов для разложения

воды при действии видимого света.

Метод электроосаждения использовался для формирования широкого спектра НКП ПП на поверхности токопроводящих подложек. Так, в [274] электроосаждением получали пленки гематита  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , допированного Pt [274], Cr или Mo [275], которые использовали в качестве рабочих электродов для фотоэлектролиза воды. Наноструктурированные пленки  $\text{Cu}_2\text{O}$ , осажденные на поверхности проводящего стекла (ITO) из раствора, содержащего сульфат меди и молочную кислоту [276], проявляют фотоактивность в реакции восстановления воды. Электроосаждением из растворов ТИПТ, содержащих гидроксид тетраметиламмония и гидрохинон [277], а также электротравлением титановой фольги [278] получали НКП диоксида титана, обладающие фотобиоцидными свойствами [278] и фотоактивностью в реакции окисления метиленового голубого [277].

Бинарные фотокатализаторы  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  в виде НКП получали в [279] по двухстадийной методике, в которой на первом этапе на поверхность ITO наносится суспензия  $\text{TiO}_2$  Degussa P25, диспергированная в растворе Тритон X-100 при ультразвуковом воздействии, а затем на поверхности этой пленки осуществляют электроосаждение оксида меди(I). Сформированные таким образом пленки являются ФК выделения водорода из растворов метанола при действии УФ и видимого света.

Метод электроосаждения применялся также в [280]: из раствора хлоридов индия и цинка в присутствии  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  получали НКП  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  с размером частиц 20 нм, которые после отжига в токе азота демонстрируют фотобактерицидные свойства по отношению к *E.Coli*. Анодирование бислойной пленки Al/Ti, напыленной на стекло, в растворе фосфорной и щавелевой кислот приводит к формированию пористых НКП  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ , которые можно использовать для газофазного фотокаталитического окисления ацетальдегида [281]. Метод последовательного подпотенциального осаждения атомарных слоев кадмия и серы применялся в [253] для приготовления НКП сульфида кадмия.

Электрохимическое травление кремния дает НКП Si с размером частиц 1–4 нм, которые проявляют фотокаталитические свойства в реакциях окисления красителей, бензола, а также восстановления  $\text{CO}_2$  [282]. В ходе электрохимического окисления слоя серебра на золотой подложке в хлоридсодержащем растворе формируются НКП AgCl, которые могут быть использованы в качестве фотоэлектрода для выделения кислорода из водных растворов  $\text{AgNO}_3$  [283].

#### 4. МЕЗОПОРИСТЫЕ НАНОФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ

Полупроводниковые нанокристаллы обладают повышенной поверхностной энергией, по сравнению с энергией объемных (массивных)

частиц. Будучи термодинамически нестабильными, они стремятся компенсировать избыток энергии путем снижения удельной поверхности при агломерации. Для замедления этого процесса при синтезе полупроводниковых НЧ в реакционные смеси вводят стабилизаторы, способные адсорбироваться на их поверхности, снижая тем самым их поверхностное натяжение и одновременно создавая стерический или электростатический барьер для агломерации частиц при их взаимодействии.

Склонность к агломерации, присущая полупроводниковым НЧ, используют для получения нового класса фотоактивных материалов, обладающих пористой структурой. Для этого при синтезе в реакционные смеси вводят специальные реагенты, которые, не препятствуя агломерации в целом, предотвращают спекание НЧ в компактный материал на стадии термообработки. При этом формируются каркасные структуры, образованные свободно агрегированными нанокристаллами ПП с нанометровыми полостями между ними [9]. Согласно номенклатуре IUPAC, такие материалы с порами в диапазоне 2–50 нм относятся к классу мезопористых материалов. Размер пор можно регулировать, проводя синтез в присутствии мицелл ПАВ или полимерных глобул заданного размера, после сжигания которых при прокаливании материала образуются пустоты соответствующего размера. При этом предпосылкой формирования мезопористой структуры служит нанометровый размер как частиц темплата, так и полупроводниковых НЧ, формирующих стенки мезопор [9].

Мезопористые полупроводниковые материалы обладают рядом специфических свойств, определяющих их высокую привлекательность в качестве ФК, особенно в тех случаях, когда речь идет о газофазных фотокаталитических процессах [18]. Это — высокоразвитая поверхность (100–300 м<sup>2</sup>/г) и наличие мезопор, способствующих адсорбции реагентов на внутренней поверхности пор и их концентрированию вплоть до капиллярной конденсации, длительное время удерживания субстратов фотопревращения в порах и их контакта с фотовозбужденными полупроводниковыми НЧ, возможность миграции фотогенерированных зарядов по системе агрегированных НЧ, а также их накопления в местах контакта НЧ, что способствует снижению эффективности нежелательных рекомбинационных процессов; наконец, в случае полых микросфер с мезопористыми стенками существует возможность многократного отражения и преломления света во внутренних микрополостях, способствующая более полному поглощению света, по сравнению с нанопоршковыми ПП.

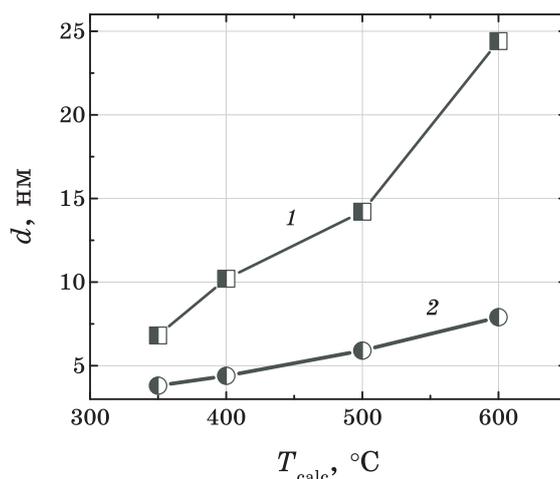
Поскольку в большинстве случаев неотъемлемой стадией синтеза мезопористых материалов является их прокалывание для удаления структуронаправляющего агента и повышения степени кристалличности НЧ ПП, известные примеры синтеза мезопористых мате-

риалов ограничиваются, главным образом, термоустойчивыми оксидными ПП и металлатами [9]. Для получения мезопористых металл-халькогенидных материалов, окисляющихся в ходе термообработки, применяют более мягкие методы синтеза, например формирование НЧ сульфидов металлов на внутренней поверхности пор цеолитов, осаждение в порах мембран с их последующим растворением, ультразвуковую обработку коллоидных растворов или же фотохимические подходы [19].

Мезопористые оксидные ПП получают гидролизом соответствующих прекурсоров в присутствии различных функциональных агентов, за которым следует ГТО или высушивание и финальное прокаливание. В [284] мезопористый  $\text{TiO}_2$  с размером частиц 18–20 нм и удельной поверхностью  $70 \text{ м}^2/\text{г}$  получали гидролизом ТИПТ в присутствии  $\text{HCl}$ , выдерживанием геля при  $80^\circ\text{C}$  на протяжении 12 ч и его отжигом при  $450^\circ\text{C}$  [284]. Такой материал проявляет фотокаталитические свойства в реакции выделения водорода из водных растворов метанола. Мезопористые аэрогели  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , предназначенные для газофазного фотокаталитического окисления метанола, готовили традиционным золь-гель-методом, за которым следовала сушка образца в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  [285]. Мезопористый  $\text{TiO}_2$  с порами в диапазоне 2–20 нм, активный в качестве ФК осаждения Pd и окисления диметилсульфоксида, был сформирован в [286] путем селективного удаления кремнезема из сложного оксида  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  в растворе плавиковой кислоты. При гидролизе ТБТ аммиаком в присутствии ацетилацетона в условиях ГТО образуются наностержни  $\text{TiO}_2$  длиной 100–200 нм, на поверхности которых формируются каркасы из НЧ диоксида титана размером 5–10 нм, образующие поры шириной 7–12 нм [287]. Проведение синтеза в водно-этанольной среде дает пористый материал с бимодальным распределением пор по размеру — 2–8 нм (внутриагрегатные поры) и 40–50 нм (поры между отдельными агрегатами 5–10 нм частиц  $\text{TiO}_2$ ) [288, 291]. Такие материалы использовали в качестве ФК окисления ионов йода [288], фенола [290] и ацетона в газовой фазе [288, 289].

Мезопористый материал, состоящий из нанокристаллов  $\text{TiO}_2$ , допированных азотом, получали прокаливанием осадка, выпавшего при взаимодействии растворов  $\text{NH}_4\text{OH}$  и комплексного аниона  $[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$  [291]. Размер полупроводниковых НЧ и образованных при их свободной агрегации нанопор определяется температурой термообработки образца (рис. 5).

Мезопористый  $\text{TiO}_2$  получают при гидролизе ТИПТ в условиях высокоинтенсивного ультразвукового облучения раствора [292]. Последнее ускоряет процесс зародышеобразования, что приводит к снижению среднего размера НЧ  $\text{TiO}_2$ , а также промотирует конденсацию и агломерацию этих НЧ в мезопористые микросферы размером 100–200 нм, состоящие из отдельных 10 нм частиц диоксида титана, между которыми расположены поры диаметром 4 нм [292].

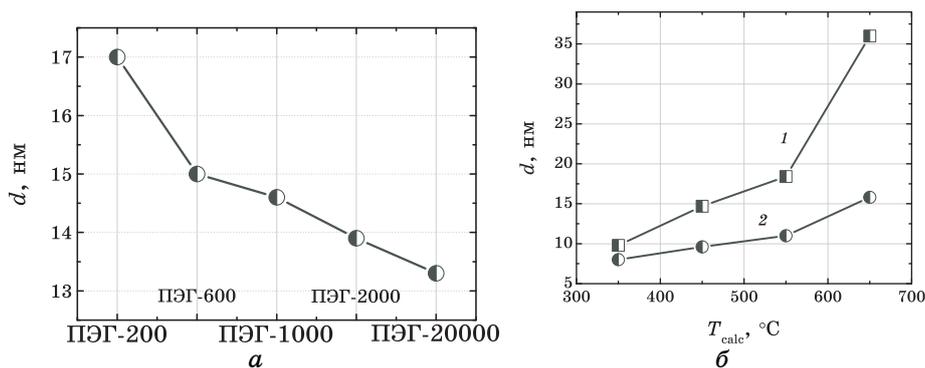


**Рис. 5.** Размер наночастиц (кривая 1) и диаметр пор (кривая 2) мезопористого  $\text{TiO}_2$ , допированного азотом ( $d$ ), как функция температуры прокаливания образца  $T_{\text{calc}}$  [291].

Фотокаталитическая активность такого материала в реакции газофазного окисления ацетона превосходит активность «эталонного»  $\text{TiO}_2$  марки Degussa P25.

Ультразвуковую обработку применяют также для получения мезопористых сульфидных материалов, неустойчивых в условиях отжига на воздухе. В частности, этим методом был синтезирован мезопористый сульфид кадмия с размером пор 5,5 нм, состоящий из 4–6 нм кристаллов CdS [293]. Относительно мягким методом, который используют для получения мезопористых металлсульфидных материалов, например нанотрубок  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  [28], служит ГТО раствора прекурсоров в метаноле. Такие мезопористые материалы обладают фотоактивностью в реакции восстановления воды [28, 293].

Для получения мезопористых материалов с более развитыми текстурными параметрами (т.е. меньшим размером НЧ и диаметром пор), при синтезе необходимо использовать порообразующие агенты и добавки, препятствующие спеканию и фазовым превращениям НЧ, формирующих пористый каркас. В качестве порообразующих агентов при синтезе мезопористого  $\text{TiO}_2$  и бинарных наноструктур на его основе ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  [294],  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  [295],  $\text{TiO}_2/\text{VO}_x$  [296],  $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$  [297] и др.) применяют полимеры (Pluronic 123 [295, 298–303], агар-агар [304]), объемные органические молекулы или комплексы металлов (4,4'-диоксифенилпропан [305], комплексы краун-эфиров с щелочными металлами [306–309]), ПАВ (додецил [310] и тетрадециламины [311], лауриламмин [312], ЦТМАБ [294, 310, 313–315], хлорид додециламмония [316], алкилфосфаты  $\text{C}_{12}$ –



**Рис. 6.** Размер наночастиц (*a* и *б*, кривая 1) и диаметр пор (*б*, кривая 2) мезопористого  $\text{TiO}_2$ , полученного в присутствии ПЭГ, как функция молекулярной массы полимерного темплата (*a*) и температуры прокаливания  $T_{\text{calc}}$  (*б*) [319].

$\text{C}_{18}$  [317]), Тритон X-100 [318], ПАВ семейства Tween [299], ПЭГ [299, 319], многоатомные спирты (глюкоза, сорбитол [296]).

Размер полупроводниковых НЧ, образующих такие мезопористые материалы, и диаметр пор между НЧ, как правило, близки и составляют 5–10 нм. Основными параметрами, позволяющими направленно изменять текстурные характеристики получающегося мезопористого  $\text{TiO}_2$ , являются тип и размер молекулы органического темплата, а также условия ГТО и температура финальной термообработки оксида. Так, для образцов  $\text{TiO}_2$ , приготовленных в присутствии молекул ПЭГ различной молекулярной массы, размер НЧ, образующих мезопористый каркас, снижается от 17 до 13–14 нм при увеличении молекулярной массы полимера от 200 до 20000 (рис. 6, *a*). В то же время, рост температуры прокаливания пористого оксида от 350 до 650°C сопровождается укрупнением НЧ от 10 до 35–37 нм (рис. 6 *б*, кривая 1) и одновременным ростом размера пор от 7–8 до 15–16 нм (рис. 6, *б*, кривая 2) [319].

В ряде случаев в исходные реакционные смеси вводят добавки, повышающие устойчивость мезопористой структуры при термообработке (например, соли La(III) [298]), а также препятствующие агрегации НЧ и фазовым превращениям анатаза (фосфат-анионы [301, 320], этилендиамин [313]). Для получения более однородного и кристаллического продукта, а также для частичного удаления темплата перед прокаливанием осуществляют ГТО [321, 322] или ультразвуковую обработку [303] пористого оксида титана. Полученные этим методом мезопористые диоксидтитановые материалы обладают фотоактивностью в реакциях восстановления металлов (Hg [296], Cr [295], Au [304], Pt [294]), окисления красителей [294, 298, 304, 305, 311, 313, 314, 321], фенола [300, 313, 315] и его галогенпроизвод-

ных [286, 297, 317], 2,4-динитроанилина [295], диметилметилфосфоната [310], бактериальных токсинов [316], газофазного окисления пентана [303], пропана [322], толуола [314], ацетона [310], ацетальдегида [301, 320], а также выделения водорода из водно-спиртовых смесей [306–309, 312].

Мезопористый  $\text{TiO}_2$ , синтезированный в присутствии полимерных темплатов при гидролизе ТИПТ водой, выделяющейся *in situ* в ходе этерификации полимеров (ПЭГ) уксусной кислотой, проявляет селективность по отношению к размеру субстрата фотокаталитического превращения. Так, цианид-анион, обладающий малым объемом и вследствие этого свободно диффундирующий в поры  $\text{TiO}_2$ , окисляется при облучении значительно быстрее, чем молекулы объемного 2-изопропил-6-метилпиримидинола, который не может проникнуть в поры и вступает в фотопревращение лишь на внешней поверхности ФК [299].

Функционализация поверхности мезопористого  $\text{TiO}_2$ , синтезированного в присутствии Pluronic 123, при его обработке раствором смеси  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , приводит к значительному увеличению его фотокативности в реакции газофазного разложения бромметана [302].

При гидролизе ТИПТ в присутствии НЧ гидроксиапатита [323, 324] или НЧ  $\text{SiO}_2$  [325], препятствующих спеканию НЧ  $\text{TiO}_2$  в процессе термообработки, получали мезопористые материалы, фотоактивные в реакциях окисления метиленового голубого [324, 325] и ацетальдегида [323].

В [326] предложен способ приготовления мезопористого  $\text{TiO}_2$  электролизом раствора  $(\text{NH}_4)_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  и  $\text{TiCl}_3$ .

Пенообразный пористый  $\text{TiO}_2$ , обладающий фотокаталитическими свойствами в реакции окисления метилоранжа, был сформирован прокаливанием смеси промышленного НКП диоксида титана (Degussa P25) с гексадециламином [327]. Иммобилизацией  $\text{TiO}_2$  P25 на поверхности расслоенного графита был сконструирован «плавающий» ФК осаждения меди, плотность которого ниже плотности воды [328].

Подходы, подобные выше описанным, применяют также для синтеза мезопористых оксидов тантала и ниобия. В качестве порообразующих агентов при этом также используют ПАВ и полимеры (например, лауриламин [329] или Pluronic 123 [330]). В отличие от диоксида титана, пористая структура в мезопористых  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  обладает низкой термоустойчивостью и может разрушаться при терморазложении темплата. Для преодоления этого ограничения применяется либо двухстадийное прокаливание (относительно низкотемпературное: при  $350^\circ\text{C}$  — для удаления темплата и более интенсивное, при  $500^\circ\text{C}$  — для кристаллизации оксида [329]), либо введение в состав реакционной смеси НЧ  $\text{SiO}_2$ , повышающего прочность мезопористой структуры оксидов тантала и ниобия при высоких температурах [331]. После прокаливания кремнезем удаляется травлени-

ем. Описанные подходы позволяют получить материалы с размером частиц 8–12 нм и диаметром пор 4–5 нм, проявляющие фотоактивность в реакции выделения водорода из водно-спиртовых смесей [329–331].

При протонировании и обработке ниобата  $K_4Nb_6O_{17}$  катионами тетрабутиламмония происходит расслаивание ПП с образованием ультрадисперсных ниобатных НЧ. Осаждением таких НЧ с оксидом магния, с последующим растворением MgO кислотой и термообработкой, получают мезопористый  $Nb_2O_5$ , который также обладает фотоактивностью в реакции выделения водорода из водно-спиртовых растворов [332]. Многократной поочередной адсорбцией отрицательно заряженных НЧ  $Nb_6O_{17}$ ,  $Ca_2Nb_3O_{10}$ ,  $Ti_{0.91}O_2$ ,  $Ti_4O_9$ ,  $MnO_2$  и катионов La(III) на проводящей подложке получали «сэндвичевые» электроды для фотоэлектрохимического окисления спиртов [333].

При прокаливании смеси НЧ ZnO с Pluronic 123 образуется мезопористый оксид цинка с размером частиц 20 нм и шириной пор 3 нм, который проявляет фотокаталитические свойства в реакции окисления фенола [334].

Термическое разложение комплекса  $ZnS(en)_{0.5}$  приводит, в зависимости от условий, к образованию пористых пластинчатых НЧ ZnS и ZnO размером  $20 \times 30$  нм, которые проявляют фотоактивность в реакциях окисления красителей и выделения водорода из водных растворов  $Na_2S/Na_2SO_3$  [335].

Ультразвуковой обработкой горячего (80°C) раствора, содержащего ацетаты кадмия и цинка, тиоацетамид и додецилсульфат натрия, синтезировали мезопористый сульфид  $Cd_xZn_{1-x}S$ , образованный 3,2–4,6 нм частицами, свободно агрегированными в пористые сферы размером 60–100 нм [336].

Термообработкой при 300°C НЧ  $Ni(OH)_2$ , осажденных из этанола на проводящее стекло, получали фотоэлектроды из мезопористого оксида никеля [337].

Значительный интерес вызывают приемы получения и фотокаталитические свойства полых микросфер (ПМС) оксидных ПП с мезопористыми стенками [18]. Такие микросферы получают с применением специальных темплатов в виде микрометровых сфер ( $SiO_2$ , органические полимеры, графит и др.) на поверхности которых осуществляют гидролиз прекурсоров титана и других металлов. Классическим примером синтеза ПМС  $TiO_2$  является методика [338], основанная на гидролизе ТИПТ в водном латексе полистирола. Латекс, который получают полимеризацией стирола с последующим диспергированием в этанольном растворе ПВП в присутствии хлорида натрия, состоит из микросфер полимера размером 180–200 нм. После отжига продукта гидролиза образуются монодисперсные ПМС  $TiO_2$  размером 250–260 нм, обладающие фотобактерицидным действием по отношению к *E.Coli* [338]. Аналогичным методом получали ПМС  $TiO_2/SiO_2$  [339] и ZnO [340], фотоактивные в реакциях окисления

красителей [339, 340]. Гидролиз ТБТ в латексе сульфатированного полистирола с размером частиц полимера 200 нм с последующим отжигом дает ПМС  $\text{TiO}_2$  с внутренней полостью диаметром 150 нм и толщиной стенок порядка 15 нм [341].

Полые микросферы смешанных оксидов хрома-титана размером 0,9–1,0 мкм могут быть сформированы при использовании латексов сополимера стирола с акриловой кислотой. Согласно [342], они обладают активностью в реакции окисления метиленового голубого при действии видимого света.

Полые микросферы  $\text{TiO}_2$  можно приготовить также, применив ГТО раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  [343] или ТБТ в изопропанол в присутствии глюкозы [344, 345]. Темплатом в этом случае служат углеродные микросферы, которые образуются в таких условиях в начальные часы ГТО. В результате отжига продукта ГТО при 500°C образуются ПМС, обладающие фотокаталитическими свойствами в реакциях деструкции красителей. Аналогичный подход применялся для синтеза ПМС  $\text{ZnO}$ , фотоактивных в реакции окисления родамина Б [346].

Другой подход к формированию ПМС оксидов металлов заключается в индуцируемой анионами фтора локальной кристаллизации и оствальдовском вызревании аморфных полупроводниковых НЧ, которое развивается от центра микросфер к их поверхности и приводит к образованию в них внутренних полостей [347]. Так, при ГТО раствора  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  в присутствии  $\text{SnCl}_4$  и  $\text{NH}_4\text{F}$  получали ПМС допированного оловом  $\text{TiO}_2$  размером порядка 1 мкм, фотоактивные в реакциях окисления родамина Б и ацетона в водных растворах. Оствальдовское вызревание НЧ  $\text{CdS}$ , образующихся в виде 70 нм сферических агрегатов при ГТО растворов ацетата кадмия и тиомочевины, превращает их в ПМС размером 100 нм, состоящие из отдельных 20–40 нм кристаллов сульфида кадмия [348]. По-видимому, этот же механизм лежит в основе формирования ПМС  $\text{CdMoO}_4$  при взаимодействии ацетата кадмия и  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  [349]. На это указывает сильная зависимость размера ПМС от температуры, при которой происходит их вызревание, — при увеличении температуры среды от 40 до 80°C размер ПМС возрастает от 100 до 400 нм. Такие пористые микросферы проявляют фотокаталитическую активность в реакции окисления родамина Б [349]. Пористые микроагрегаты сульфида цинка, образованные НЧ  $\text{ZnS}$  размером 4–10 нм, получали при 120°C при ГТО мицеллярного раствора состава вода/ЦТМАБ/циклогексан/пентанол, содержащего ацетат цинка и тиомочевину [350]. Размер микросфер изменяется от 200 до 1500 нм при увеличении соотношения концентраций воды и ПАВ от 8 до 32. Полученные таким методом микросферы  $\text{ZnS}$  фотоактивны в реакции окисления *n*-нитрофенола [350].

В [351] полые наносферы  $\text{TiO}_2$  размером 70 нм и толщиной стенок 4–7 нм синтезировали сжиганием ацетилацетоната титана(IV) в токе кислорода. В [352] предложен метод бестемплатного синтеза ПМС

TiO<sub>2</sub> гидролизом TiOSO<sub>4</sub> в спиртовых средах, содержащих глицерин и диэтиловый эфир. В зависимости от условий синтеза этим методом получают микросферы TiO<sub>2</sub>, ПМС, а также комбинированные объекты, представляющие собой ПМС TiO<sub>2</sub>, во внутреннем объеме которых находятся сферические пористые микрочастицы диоксида титана. Именно последние обладают наиболее высокой фотокаталитической активностью в реакции окисления фенола, что связывают с многократным внутренним отражением света в таких частицах.

Полые микросферы оксида железа(III) формируются при гидролизе FeCl<sub>3</sub> в этиленгликоле в присутствии додецилбензосульфоната натрия в условиях микроволновой обработки [353]. Формирование ПМС происходит в ходе агрегации получающихся на начальном этапе плоских нанокристаллов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Полые микросферы V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> формируются при агрегации НЧ и наностержней оксида ванадия, которые образуются в ходе ГТО раствора ванадата аммония в тетрагидрофуране [354]. Полученные таким методом ПМС проявляют фотокаталитические свойства в реакции окисления метилоранжа [353] и родамина В [354].

В качестве темплата для формирования ПМС TiO<sub>2</sub> размером 550 нм с диаметром пор в стенках 4–5 нм в [355] применяли суспензию NaCl в этаноле.

Еще один подход к получению пористых нанофотокатализаторов — формирование полупроводниковых НЧ в порах цеолитов и молекулярных сит, в межслоевых пустотах глиноземов и т.п. [18]. Пористый или слоистый носитель выполняет функцию экзотемплата, который предоставляет обширную внутреннюю поверхность для формирования полупроводниковых НЧ, одновременно ограничивая их рост. Этот метод применяли для получения НЧ TiO<sub>2</sub> в системе пор глиноземов и цеолитов (бейделлита [356], монтмориллонита [357–360], морденита [361], бентонита [362, 363], палигорскита [364]), а также керамики [178]. Приготовленные таким способом пористые материалы проявляют фотоактивность в реакциях окисления фенола [356, 358] и его галогенпроизводных [361], красителей [178, 357, 359, 360, 362, 363, 364]), газофазного окисления этанола и толуола [358]. Инкорпорированием 4–7 нм частиц TiO<sub>2</sub> в поры сорбента сепиолита SiMgO<sub>x</sub> были получены ФК газофазного окисления трихлорэтилена [365].

Для синтеза пористых нанофотокатализаторов на основе диоксида титана используют цеолиты различного типа [18, 366, 367], в частности цеолит Y [368–370], β [369], MCM-41 [371, 372–375], SBA-15 [359, 376, 377], ZSM-5 [369, 370, 378, 379] и др. Цеолит пропитывают раствором алкоксида титана и подвергают отжигу. Этим методом получены ФК реакций окисления органических красителей [359, 368, 371, 376, 378, 379], фенола [373] и его галогенпроизводных [374], гетероциклов [369], пероксидазы хрена [369], пестицидов [377], разложения оксидов азота [370, 367], газофазного

окисления пропена [375], восстановления воды [368] и соединений металлов (Pt, Au, Pd) [373]. Нанокристаллы  $\text{V}_2\text{O}_5$ , осажденные в порах цеолита ZSM-5, проявляют фотокаталитические свойства в реакции окисления фенола [380].

Цеолитные материалы успешно применяют для получения нанопористых ФК на основе сульфидов металлов. На первом этапе синтеза осуществляют ионный обмен катионов щелочных металлов на катионы кадмия, индия, цинка и др. Последующее сульфидирование такого цеолита приводит к формированию НЧ соответствующих сульфидов металлов, размер которых, как правило, меньше размера пор материала-матрицы [381, 382], что обеспечивает прекрасные условия для диффузии участников фотокаталитической реакции. Так, осаждением НЧ CdS [382] и  $\text{In}_2\text{S}_3$  [381] размером 2,5–2,6 нм в порах титаносиликата Ti-MCM-41 были получены ФК восстановления воды. Активность в этой реакции присутствия также материалам, полученным путем инкорпорирования НЧ CdS в поры цеолитов Y [383–385],  $\beta$  [383], L [385], SBA-15 [385, 386] и ZSM-5 [383, 387], оксидов алюминия и магния [387], а также в межслоевое пространство слоистого ниобата калия [384]. Альтернативный подход к получению таких материалов — терморазложение комбинированного прекурсора, например, комплекса  $[\text{Cd}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2)]$  в порах цеолита [388].

Нанокристаллы  $\text{CeO}_2$  размером 8–10 нм, сформированные пропиткой и отжигом в порах силикагелей и алюмогелей [389], проявляют фотоактивность в реакции дегидрирования метана с образованием этана. Растворением в щелочи цеолита MCM-41, в порах которого были осаждены НЧ  $\text{CeO}_2$ , был получен мезопористый оксид церия с удельной поверхностью  $150 \text{ м}^2/\text{г}$ , демонстрирующий фотоактивность в процессах окисления красителей при действии видимого света [390].

Пористые нанофотокатализаторы окисления родамина Б и фенола в водных растворах можно приготовить импрегнированием мезопористого графита золам  $\text{TiO}_2$  [391]. Носитель был синтезирован полимеризацией стирола в присутствии монодисперсных 30 нм коллоидных частиц  $\text{SiO}_2$  с последующей карбонизацией в токе аргона. Осаждение ТБТ из газовой фазы [392] или промышленного  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 [375] на поверхность активированного угля дает НЧ  $\text{TiO}_2$  размером 10–50 нм, расположенные в порах носителя.

Хорошие перспективы применения в нанофотокатализе имеют пористые нанотрубки соединений титана [18]. Основными методами получения нанотрубок  $\text{TiO}_2$  и титанатов щелочных металлов является ГТО НДП диоксида титана в сильнощелочных средах и электроотравление титановой фольги во фторидных или фосфатных электролитах [8, 16, 393].

Гидротермальная обработка НДП  $\text{TiO}_2$  в щелочных средах, практически независимо от характеристик исходного диоксида титана (фазового состава, размера частиц и др.), приводит к расслоению

оксида и образованию одномерных титанатных наноструктур, т.н. нанолисток (*англ.* ‘nanosheets’). Обработка таких материалов кислотами ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) приводит к тому, что вследствие ионного обмена катионов щелочных металлов с протонами кислоты происходит образование протонированной формы титаната, которая самопроизвольно превращается в нанотрубки.

Установлено, что нанотрубки  $\text{TiO}_2$  обладают фотобактерицидными свойствами [394], а также фотоактивностью в реакциях осаждения серебра [395], золота [396] и платины [395], выделения водорода из водно-этанольных смесей [395], окисления красителей [396–399]. Гидротермальная обработка в кислых средах позволяет получить нанонити  $\text{TiO}_2$  длиной до нескольких микрон [399]. Импрегнированием титанатных нанотрубок вольфрамом аммония и последующим отжигом были сконструированы нанотрубчатые композиты  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  [400]. Толщина их стенок становится в результате этого на 2–5 нм больше. Такие трубки, закрепленные на поверхности текстилей при помощи полиэлектролитов, обладают фотокаталитической активностью в реакциях окисления диэтилсульфида и диметилметилфосфоната — соединений, используемых для имитации сильнодействующих отравляющих веществ (иприта и горчичного газа соответственно) [400].

Пропиткой пористой мембраны  $\text{Al}_2\text{O}_3$  фторидом титана получали нанотрубки  $\text{TiO}_2$ , внутренний диаметр которых, в зависимости от продолжительности обработки, составлял 5–100 нм [401]. Полученный пористый материал использовали в качестве мембраны для фотокаталитической очистки воды от гуминовых кислот.

Весьма широко применяемым методом создания нанотрубок  $\text{TiO}_2$  является электротравление титана [402–413] в растворах, содержащих  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaF}/\text{HF}$ , фосфаты щелочных металлов, этиленгликоль и другие добавки. При этом образуются плотноупакованные массивы нанотрубок длиной 1–6 мкм, внутренним диаметром 15–120 нм и толщиной стенок 10–20 нм. Эти материалы использовались в качестве электродов для фотоэлектролиза воды [408–410], а также как ФК реакций окисления органических красителей [402–404, 406, 411, 413], хлорпроизводных фенола [407], выделения водорода из водных растворов спиртов [405, 412]. В [414] из них были изготовлены микромембраны, которые применялись в реакции фотокаталитического окисления метиленового голубого в водных растворах.

Анодирование вольфрамовой фольги в растворе  $\text{NaF}/\text{HF}$  дает пористый  $\text{WO}_3$  с размерами пор 70 нм, который можно использовать в качестве ФК окисления пентахлорфенола [415]. Электрохимическим травлением кремниевых пластин был сформирован микропористый кремний, облучение которого приводит к генерации на его поверхности синглетного кислорода [348].

Близкими по строению и свойствам к нанопористым полупроводниковым ФК являются слоистые материалы — титанаты, ниобаты и

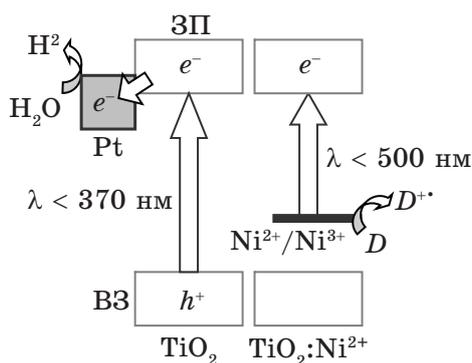
танталаты щелочных металлов, в структуре которых присутствуют межслоевые субнанометровые-нанометровые пустоты-«галереи». Типичный подход к синтезу слоистых ФК — спекание соответствующих оксидов с карбонатами цезия, калия или натрия и перевод металлатов в протонированную форму в кислых средах. В некоторых случаях осуществляют дополнительную обработку протонированных металлатов солями тетрабутиламмония, интеркаляция которого в межслоевое пространство приводит к существенному расширению последнего или даже, в зависимости от условий обработки, к полному расслоению материала с образованием ультратонких образований титанатов и ниобатов [416–421]. Такие материалы проявляют фотоактивность в процессах окисления красителей [416] и выделения водорода из водно-спиртовых смесей [417, 418, 420].

На основе металлатных НЧ могут быть сконструированы многокомпонентные нанофотокатализаторы. Так, в [421] сочетанием нанослоев перовскита  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  толщиной порядка 1 нм с НЧ Pt и  $\text{IrO}_2$  при помощи органического мостика — 3-аминопропилтриметоксисилана получали ФК полного разложения воды. Интеркаляцией НЧ  $\text{TiO}_2$  в межслоевые пустоты частично расслоенного титаната  $\text{H}_{0.67}\text{Ti}_{1.83}\square_{0.17}\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$  (где  $\square$  — анионная вакансия) удается в 4–5 раз повысить фотокаталитическую активность материала-матрицы в реакции восстановления воды [418]. Гидролиз  $\text{RhCl}_3$  на поверхности наноситков ниобата калия, полученных обработкой исходного слоистого материала гидроксидом тетрабутиламмония, приводит к формированию тубулярных наноструктур  $\text{Rh}(\text{OH})_3/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  диаметром 30 нм, толщиной стенок 5 нм и длиной в сотни нанометров. Размер аморфных НЧ гидроксида родия в составе композита не превышает 1 нм. Эти наноструктуры, а также аналогичные тройные композиты, полученные осаждением на поверхности ниобатных наноситков НЧ Pt и комплексов рутения [422], обладают фотокаталитическими свойствами в реакциях выделения водорода из растворов метанола [423] и ЭДТА [422].

## 5. ДОПИРОВАННЫЕ НАНОДИСПЕРСНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ

Распространенным подходом к спектральной сенсibilизации широкозонных ПП, преимущественно оксидов металлов, является их допирование — введение в состав ПП порядка 1–10% примесей, способных принимать участие в поглощении видимого света и генерации зарядов в зонах полупроводника-матрицы.

Примеры синтеза допированных полупроводниковых нанофотокатализаторов удобнее всего классифицировать по типу допанта, различая материалы с примесью катионов металлов и материалы, допированные атомами неметаллов.



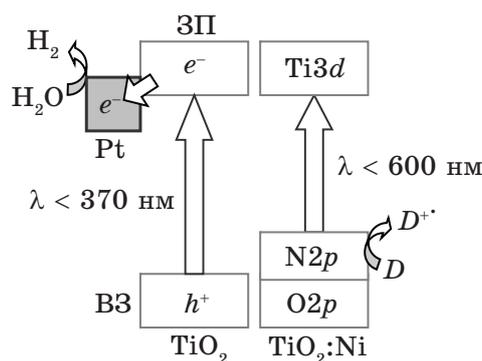
**Рис. 7.** Схема функционирования фотокаталитической системы для выделения водорода из водного раствора электронодонора  $D$  с участием  $\text{TiO}_2$ , допированного  $\text{Ni}^{2+}$ .

Допирование широкозонных ПП катионами металлов, главным образом переходных, как правило, приводит к появлению в запрещенной зоне ПП локальных состояний, возбуждение которых может осуществляться видимым светом (рис. 7). Кроме этого, катионы допанта могут выполнять функцию ловушек фотогенерированных зарядов, благодаря чему отчасти подавляются нежелательные рекомбинационные процессы. Во многих случаях катионы допанта препятствуют росту НЧ оксидных ПП в ходе золь–гель-синтеза, стабилизируют низкотемпературные модификации оксидов (например, анатаза в случае  $\text{TiO}_2$ ), а при синтезе мезопористых ФК — способствуют сохранению пористой каркасной структуры материала при прокаливании.

Допирование широкозонных оксидов неметаллами (N, C, S, P и др.) приводит к частичному замещению кислорода в кристаллической решетке ПП. При этом  $p$ -орбитали примеси располагаются в валентной зоне оксида выше  $p$ -орбиталей кислорода (рис. 8), что сопровождается сужением запрещенной зоны ПП и возникновением у него фотоактивности при действии видимого света.

**Получение полупроводниковых нанофотокатализаторов, допированных катионами металлов.** Наиболее распространенным способом получения *оксидных* допированных материалов является введение добавок солей допантов в реакционные смеси перед гидролизом и золь–гель-превращением прекурсоров металлов, образующих полупроводниковую матрицу. Применяют также пиролитическое осаждение допированных НКП из растворов, содержащих добавки допантов, метод ионного имплантирования, а также термическую или механохимическую обработку НДП ПП с твердыми солями металлов-допантов.

Путем гидролиза соединений  $\text{Ti(IV)}$  в присутствии солей переходных металлов с последующей термообработкой образующихся



**Рис. 8.** Схема функционирования фотокаталитической системы для выделения водорода из водного раствора электронодонора  $D$  с участием  $\text{TiO}_2$ , допированного N.

гелей были синтезированы НДП  $\text{TiO}_2$ , содержащие Fe [424–436], Co [437], Zn [438], Cr [320], Cu [439], Sn [347, 440, 441], Ce [442], V [247], Bi [443, 444], Ag [445], Pd [445], Pt [445], Gd [446], Eu [424, 447], Nd [448], Sm [437], Pr [449], Zr [440, 450, 451], Nb [452], Ta [453] и W [437, 454, 455].

Такие НДП проявляют фотоактивность в реакциях окисления красителей [247, 347, 425–427, 434, 436, 441, 442, 444, 446, 447, 449, 453–455], фенола [424, 428, 438], а также его хлор- [449–451] и нитропроизводных [437], муравьиной [448] и дихлоруксусной [439] кислот, газофазного окисления толуола [440], метанола [429, 431], ацетона [347, 452], ацетальдегида [320, 443], изопропанола [437, 445], 1,2-дихлорэтана [435], селективного окисления циклогексана в циклогексанол [430], разрушения стенок бактерий *E.Coli* [432], полимеризации акрилатов [433], протекающих под действием ближнего УФ и видимого света.

Допированием Со(II) наностержней оксида цинка были приготовлены ФК окисления родамина Б [456].

Применяется также способ, состоящий в пропитке НДП диоксида титана растворами соединений металлов-допантов с последующим прокаливанием. При этом получают препараты, содержащие Fe [457, 458], Co [459], Cu [457], La, Nd и Pr [460]. Они проявляют активность как ФК в реакциях деструкции красителей [460], окисления гетероциклов пиколина и метилхинолина [447], восстановления Cr(VI) [460] и  $\text{CO}_2$  [457].

Допированные ФК окисления метиленового голубого [461] и 4-хлорфенола [462] при действии УФ и видимого света были приготовлены термообработкой механических смесей НДП  $\text{TiO}_2$  (P25) с солями редких земель (La, Ce, Y, Pr и Sm) и никеля [462].

Для получения НДП диоксида титана, допированных металлами,

применяют также рассматривавшийся выше метод самовоспламеняющихся смесей. Так, сжиганием смеси нитрата титанила, глицина и солей палладия [463], а также смеси нитрата самария с этиленгликолем и лимонной кислотой [464] были синтезированы НДП  $\text{TiO}_2\text{-Pd}$  [463] и  $\text{TiO}_2\text{-Sm}$  [464], фотоактивные в реакциях окисления ряда красителей.

Еще один метод допирования наноструктурированных порошков и пленок  $\text{TiO}_2$  ионами металлов состоит в ионном имплантировании — внедрении катионов металла в решетку оксида при соударении с его поверхностью разогнанного потока ионизированных соединений допанта. Этим методом получен диоксид титана, содержащий ванадий [465, 466] или Cr [467], который проникает на 70–80 нм вглубь пленки, не образуя поверхностных соединений. Такие материалы могут быть использованы для фотокаталитической минерализации муравьиной [466] и уксусной [465] кислот, а также разложения монооксида азота [467] при действии видимого света.

Отметим, наконец, пиролитическое осаждение из газовой фазы, с применением которого были приготовлены образцы наноструктурированного диоксида титана, допированного Cr [468], Fe [468–470], Zn [468, 471], V [468, 472], чувствительные к видимому свету и фотоактивные в процессах окисления метилоранжа [469], роданина Б [470, 471], этанола [472] и изопропанола [468].

Характерной особенностью образцов препаратов диоксида титана, допированного катионами металлов, является колоколообразная зависимость фотокаталитической активности от концентрации допанта, максимум на которой, как правило, приходится на 0,4–0,6% (по массе) содержание примеси [425, 442, 446, 457, 460, 464, 471], хотя в отдельных случаях может достигать 3–5% [347, 429, 444, 448].

Для уменьшения размера нанокристаллов  $\text{TiO}_2$ , формирующихся при отжиге исходных гелей, и повышения термической устойчивости его анатазной модификации, НДП диоксида титана часто допируют катионами щелочноземельных металлов, в частности Mg и Ba [473, 474]. Введение примесей соединений этих металлов приводит к снижению размера частиц в полученном после прокаливания НДП от 18–20 до 6–10 нм и их кристаллизации исключительно в виде анатаза. Такие материалы проявляют фотокаталитические свойства в реакциях окисления фенольных соединений [473, 474].

Допирование **металл-сульфидных** ПП осуществляют двумя способами: а) введением примеси допанта в исходную реакционную смесь при синтезе, т.е., по существу, совместным осаждением сульфидов металлов [475–477]; б) путем замещения катиона металла в кристаллической решетке сульфидного ПП ионом другого металла, сульфид которого обладает более низкой растворимостью, чем исходный ПП. Так, замещением поверхностных ионов кадмия в сульфиде кадмия на ионы меди(I), серебра(I), ртути(I), меди(II), висмута(III), сурьмы(III), железа(III) получены новые ФК, проявляющие существенно

более высокую активность в реакции получения водорода из спиртово-водных смесей, чем у исходного сульфида кадмия [478–482]. В [483] показано, что при допировании НДП CdS катионами Bi(III) повышается фотокаталитическая активность в реакции восстановления метиленового голубого формальдегидом. Допированием наноструктурированных CdS и  $ZnIn_2S_4$  катионами Cu(II) получены ФК выделения водорода из водных растворов  $Na_2S/Na_2SO_3$  [484], максимальная активность которых приходится на 0,5% содержание легирующей примеси. Допирование НДП  $In(OH)_yS_z$  катионами Cu и Zn в условиях ГТО увеличивает фотоактивность этого ПП в реакциях деструкции родамина Б и ацетона [485].

**Получение полупроводниковых нанофотокатализаторов, допированных неметаллами.** Для синтеза допированных неметаллами наноструктурированных полупроводниковых материалов используют два основных подхода: а) введение соответствующих добавок в реакционные смеси, в которых происходит образование и вызревание НЧ ПП (или используемые для пиролитического осаждения порошков), б) постсинтезная обработка нанодисперсного ПП в растворе или газовом потоке, содержащем добавки соединений азота, углерода, серы и других неметаллов.

Образцы наноструктурированного  $TiO_2$ , допированного азотом ( $TiO_2-N$ ), готовили, вводя в растворы, где происходит гидролиз соединений Ti(IV) или окислительный гидролиз Ti(III) [486, 487], различных азотсодержащих добавок —  $NH_4OH$  [291, 488–496], солей аммония [495], гидразина [345, 495–498], мочевины [486, 487, 499–504], алкиламинов [505–507], этилендиамина [508], гексаметилентетрамина [509], гидроксида тетраметиламмония [510], хлорида додециламмония [316], бипиридила [511]. После вызревания (или ГТО раствора) продукт золь–гель-превращения подвергали прокаливанию при 350–550°C. В некоторых случаях для повышения содержания азота в допированном диоксиде титана используют смеси азотсодержащих прекурсоров. Так, при проведении синтеза НДП  $TiO_2-N$  в растворе смеси  $NH_4OH$  и  $N_2H_4$  удается ввести в диоксид титана до 0,45% азота, в то время как при использовании этих соединений по отдельности содержание азота после термообработки не превышает 0,24% [496].

Приготовленные таким методом препараты  $TiO_2-N$  с большим содержанием азота поглощают видимый свет ( $\lambda < 550$  нм) и проявляют фотоактивность в реакциях разложения NO [486, 511], окисления органических красителей [291, 345, 488, 489, 495, 499, 503, 506–508], фенола [488, 492] и его хлорпроизводных [496, 497], воды до кислорода [494], окисления и пероксидирования липидов [501], окисления изопропанола [493], этилена [498], толуола [495], выделения водорода из растворов электронодоноров [490, 500, 502], разрушения клеток бактерий [510].

Аналогичный прием можно применить для получения допиро-

ванного серой диоксида титана ( $\text{TiO}_2\text{-S}$ ). В [512] золь-гель-превращения ТБТ проводили в присутствии тиомочевины, в результате чего были синтезированы образцы  $\text{TiO}_2\text{-S}$ , содержащие 1–3% серы, обладающие фотокаталитическими свойствами в реакции выделения водорода. При проведении гидролиза ТБТ в присутствии  $\text{NH}_4\text{F}$  были сформированы образцы  $\text{TiO}_2\text{-F}$ , активные в процессах фотоокисления красителей [513] и фенола [514]. Фторсодержащий диоксид титана,  $\text{TiO}_2\text{-F}$ , получают также в условиях ГТО солянокислых растворов  $\text{TiF}_4$  [515]. При этом образуются ПМС  $\text{TiO}_2\text{-F}$ , фотокаталитически активные в реакции окисления метиленового голубого. Гидролиз тетраоксида титана в горячем растворе ортофосфорной [516] или гипофосфорной [517] кислот с последующим вызреванием и отжигом дает НДП  $\text{TiO}_2\text{-P}$ , обладающие фотокаталитическими свойствами в реакциях окисления метиленового голубого [516] и 4-хлорфенола [517]. Присутствующие в реакционной смеси фосфат-анионы препятствуют росту НЧ диоксида титана, благодаря чему они имеют высокую удельную поверхность. Золь-гель-превращением ТИПТ в присутствии смеси борной кислоты и ее триэтилового эфира можно получить борсодержащие НДП,  $\text{TiO}_2\text{-B}$ , с размером зерна 10–15 нм, которые проявляют фотокаталитические свойства в реакциях окисления фенола [518] и толуола [519], а из смеси  $\text{VH}_3$  и  $\text{TiCl}_4$  — ФК, пригодные для осуществления минерализации метилтретбутилового эфира [520].

Нанодисперсные порошки  $\text{TiO}_2\text{-C}$ , синтезированные из продукта золь-гель-превращения соединений  $\text{Ti(IV)}$  в присутствии глюкозы, проявляют фотокаталитические свойства в реакции получения бензо[d]оксазола-2(3H)-1 при фотовосстановлении *o*-нитрофенола и его циклизации с мочевиной [521].

Для допирования оксидных фотокатализаторов применяются также другие методы. Так, пиролизом раствора  $\text{TiCl}_3$  в токе смеси аргона с кислородом получены образцы  $\text{TiO}_2\text{-Cl}$ , активность которых в реакции фотокаталитического окисления метилоранжа превышает активность промышленного  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 [522]. Диоксид титана, допированный азотом, был приготовлен в [523] магнетронным напылением. Такой же метод применим для частичного замещения кислорода азотом в нанокристаллическом  $\text{ZnO}$  [524]. Продукты этих реакций обладают фотобактерицидными свойствами [524] и фотокаталитической активностью в реакциях окисления красителей [523, 524].

Нагревание НДП  $\text{TiO}_2$  в растворе аммиака [494], мочевины [525, 526] и других азотсодержащих соединений (циануровой кислоты, меламина и др. [526]) приводит к синтезу препаратов  $\text{TiO}_2\text{-N}$ , активных в реакциях фотоокисления муравьиной [525, 526] и уксусной кислоты [525], ацетальдегида [525], а также разложения воды с выделением кислорода [494]. Разновидностью этого метода является обработка протонированных нанотрубок  $\text{TiO}_2$  раствором  $\text{NH}_3$  [527–

530] или гуанидина [531] с последующей ГТО или прокаливанием. Так получают чувствительные к видимому свету ФК окисления красителей [527, 531, 530], пропилена [528], изопропанола [529]. При термообработке промышленных образцов  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25 и Ishihara ST-01) в растворе тиомочевины были приготовлены НДП  $\text{TiO}_2\text{-S}$ , активные в фотокаталитических реакциях окисления уксусной кислоты в водных растворах и ацетальдегида в газовой фазе [525].

Одним из методов введения азота в НДП диоксида титана, нанотрубок  $\text{TiO}_2$  [532] и наноструктур  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  [533], является их термообработка в токе газообразного аммиака [532–540]. При этом происходит поверхностное нитрирование ПП, в целом не затрагивающее его кристаллическую структуру. Азоту, инкорпорированному в решетку  $\text{TiO}_2$ , отвечает «плечо» в спектре поглощения, расположенное на длинноволновом склоне фундаментальной полосы поглощения ПП при 400–550 нм (в зависимости от содержания азота). Такие материалы обладают фотокаталитическими свойствами в реакциях окисления органических красителей [534], фенола [537], муравьиной [535, 538] и уксусной кислот [535], газофазного окисления ацетилен [540], ацетона [535] и ацетальдегида [533, 535, 539], разложения оксидов азота [536]. Термообработка нанотрубок  $\text{TiO}_2$  в токе смеси аргона и ацетилен позволяет получить допированные нанотрубки  $\text{TiO}_2\text{-C}$  [541]. Аналогичным образом, исходя из ТЭОС, получают допированные нанотрубки  $\text{TiO}_2\text{-Si}$  [542].

Прокалывание титановой фольги, на поверхность которой нанесен слой раствора фторида натрия [543], а также ГТО титана в растворе HF [544] дает НКП  $\text{TiO}_2\text{-F}$ , проявляющие фотокаталитические свойства в реакциях разложения воды и окисления 4-нитрофенола [543, 544].

Допированный азотом диоксид титана,  $\text{TiO}_2\text{-N}$ , поглощающий свет с  $\lambda < 550$  нм и проявляющий фотокаталитические свойства в реакции окисления NO, может быть приготовлен механохимической обработкой смесей промышленного  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25) с гексаметилентетрамином с последующим прокаливанием при 400°C, в ходе которого происходит разложение амина [545]. Препараты  $\text{TiO}_2\text{-N}$ , синтезированные механохимически с использованием солей аммония, проявляют активность в фотокаталитических реакциях окисления красителей и толуола [495]. При перемальвании смесей  $\text{TiO}_2$  марки Degussa P25 с тиомочевинной или элементарной серой получают НДП  $\text{TiO}_2\text{-S}$ , фотоактивные в реакции восстановления воды [512].

Разновидностью постсинтезного нитрирования диоксида титана является обработка НДП и пленок  $\text{TiO}_2$  пучком ионизированного электрическим разрядом азота [546]. Установлено, что азот внедряется преимущественно в межплоскостное пространство решетки оксида, а продукт — азотсодержащий оксид  $\text{TiO}_2\text{-N}$  обладает фотоактивностью в реакции окисления метиленового голубого [546].

Образцы  $\text{TiO}_2\text{-N}$ , синтезированные частичным окислением на-

нокристаллического TiN [495, 547], могут использоваться в качестве чувствительных к видимому свету ФК реакций окисления метиленового голубого и толуола [495].

Допированные углеродом НДП диоксида титана (TiO<sub>2</sub>-C) получали при проведении гидролиза соединений титана(IV) в присутствии диэтанолamina в безводном этаноле [548–550]. Показано, что атомы углерода замещают кислород в решетке диоксида титана [548] или располагаются в межплоскостном пространстве [549], сообщая ПП чувствительность к видимому свету. В эквивалентных условиях облучения образцы TiO<sub>2</sub>-C более активны в реакциях разложения оксидов азота, по сравнению с недопированным TiO<sub>2</sub> [548]. Такие материалы используют также в качестве ФК полимеризации метилметакрилата при действии видимого света [549], окисления красителей [550] и превращений оксидов азота [550].

Препараты TiO<sub>2</sub>-C можно приготовить также при использовании самовозгорающихся смесей. Так, в [551] в результате самовоспламенения при 250°C и сгорания геля, полученного из аммиачного раствора, содержащего TiCl<sub>4</sub>, лимонную кислоту и этиленгликоль, были синтезированы чувствительные к видимому свету ФК окисления красителей.

Анодирование титановой фольги в присутствии H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> дает нанотрубки TiO<sub>2</sub>, допированного бором [552]. Они обладают чувствительностью к видимому свету в диапазоне  $\lambda < 540$  нм и фотоактивностью в реакции окисления фенола. При УФ облучении фотоактивность допированных нанотрубок в данной реакции на 30% превышает активность нанотрубок TiO<sub>2</sub>, синтезированных в отсутствие борной кислоты [552].

Электрохимическое травление титана в растворе этиленгликоля и NH<sub>4</sub>F при воздействии ультразвука с последующим прокаливанием приводит к формированию нанотрубок TiO<sub>2</sub>, допированных углеродом [553].

Для повышения способности диоксида титана к поглощению видимого света часто применяют действие смесей различных допантов. Так, кодированный азотом и бором TiO<sub>2</sub> был приготовлен при золь-гель-превращении ТБТ в присутствии борной кислоты и гуанидина [554]. Нанодисперсные порошки TiO<sub>2</sub>-N, V синтезировались путем гидролиза ТБТ в присутствии триэтиламина и соединений ванадия(V) [555]. Похожим методом, исходя из мочевины и ацетил-ацетоната ванадия, можно получить НДП TiO<sub>2</sub>-C, V [556].

Гидротермальная обработка раствора, содержащего ТИПТ, этанол, уксусную кислоту, триэтанолamin и NH<sub>4</sub>F, в присутствии гексаметилентетрамина дает НДП TiO<sub>2</sub>-N, F с размером частиц 14–16 нм [557].

Образования нанодисперсных порошков TiO<sub>2</sub>-N, S можно достичь золь-гель-превращением TiCl<sub>4</sub> в растворах, содержащих аммиак и сульфат аммония [558], а также отжигом продукта гидроли-

за ТИПТ в токе аммиака при 500°C и на воздухе при 200°C [559].

При использовании в качестве исходных веществ НДП  $\text{TiO}_2$  марки Ishihara ST-01 и смеси мочевины и тиомочевины можно приготовить препараты  $\text{TiO}_2\text{-C}$ , S [560]. Другой метод синтеза таких НДП состоит в разложении бипиридилного комплекса  $\text{Ti(IV)}$  при 300°C с последующим выдерживанием в токе аргона при 380°C на протяжении 12 ч [540].

Прокаливанием нанотрубок  $\text{TiO}_2$ , во внутренний объем которых была интеркалирована тиомочевина, на воздухе при 450°C готовили препараты  $\text{TiO}_2\text{-N}$ , C, S [561], а родственные им НДП  $\text{ZnO-N}$ , C, S — путем отжига продукта соосаждения из растворов сульфата цинка и тиомочевины при 700°C.

При гидролизе  $\text{TiCl}_4$  в ледяной уксусной кислоте в присутствии  $\text{NH}_4\text{WO}_3$  получают НДП кодированного  $\text{TiO}_2\text{-N}$ , W [562]. Этому же результату можно достичь механохимической обработкой полученного на первой стадии  $\text{TiO}_2\text{-W}$  в смеси с мочевиной [563].

Предшественниками НДП  $\text{TiO}_2\text{-B}$ , Ni, Se являются ТБТ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , нитраты никеля и церия [564]. Если же в дополнение к борной кислоте взять ацетилацетонат железа(III) или же смесь нитратов железа и церия, то можно сформировать НДП  $\text{TiO}_2\text{-B}$ , Fe [519] и  $\text{TiO}_2\text{-B}$ , Fe, Se [565]. Для получения НДП  $\text{TiO}_2\text{-I}$ , Se золь-гель-синтез проводят в присутствии  $\text{Ce(NO}_3)_3$  и  $\text{HIO}_3$  [566].

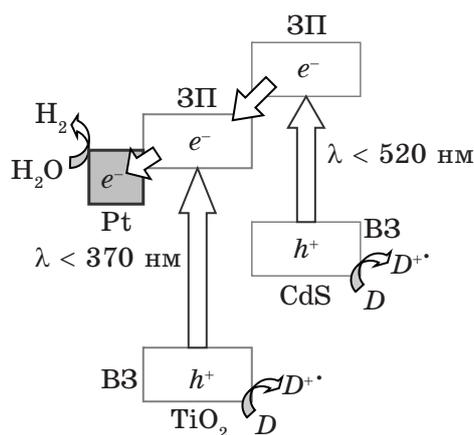
При проведении золь-гель-превращения ТИПТ в присутствии смесей  $\text{AgNO}_3$  с тиомочевиной или роданидом аммония можно приготовить НДП  $\text{TiO}_2\text{-N}$ , C, Ag [567]. Гидролиз тетраоксида титана в присутствии фосфорной кислоты и нитрата цинка с последующим вызреванием при 90°C и прокаливанием дает НДП  $\text{TiO}_2\text{-P}$ , Zn [568].

Одной из целей кодирования является достижение более эффективного захвата фотогенерированных зарядов атомами допантов и подавления рекомбинационных процессов. Так, в образцах  $\text{TiO}_2\text{-N}$ , V атомы азота служат ловушками дырок валентной зоны, в то время как атомы ванадия играют роль ловушек электронов зоны проводимости [555].

Рассмотренные выше кодированные материалы проявляют фотокаталитическую активность в реакциях окисления красителей [554, 555, 557, 559, 563, 569, 568], фенола [558, 562, 564, 569] и его хлорпроизводных [557, 565], щавелевой [566] и сульфосалициловой [563] кислот, толуола [519, 561], ацетилена [540] и ацетальдегида [567, 556] при действии видимого света.

## 6. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ НАНОФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ

Для улучшения пространственного разделения разноименных фотогенерированных зарядов и повышения квантовых выходов фото-



**Рис. 9.** Схема пространственного разделения фотогенерированных зарядов в гетероструктуре CdS/TiO<sub>2</sub> и образования водорода при действии видимого света.

каталитических превращений применяют ряд приемов, среди которых, пожалуй, одним из наиболее эффективных — создание бинарных полупроводниковых наноструктур с взаимосогласованной энергетикой, допускающей необратимые межфазные переносы электрона между компонентами таких структур (рис. 9).

**Синтез бинарных халькогенид/оксидных полупроводниковых нанофотокатализаторов.** Широко распространенным методом формирования халькогенид/оксидных полупроводниковых наногетероструктур (НГС) служит синтез халькогенида в присутствии коллоидных НЧ или НДП оксида металла. Так, наноструктуры CdS/TiO<sub>2</sub>, фотоактивные в реакциях деструкции красителей, получались по методике, состоящей в пропитке промышленного НДП TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) тиомочевинным комплексом кадмия с последующей термообработкой в токе азота [570]. Осаждение на поверхности TiO<sub>2</sub> P25 НЧ CdS, стабилизированных меркаптопропионовой кислотой, приводит к образованию НГС CdS/TiO<sub>2</sub>, обладающих фотокаталитической активностью в реакции разложения трихлорэтилена [571]. При осаждении НЧ сульфида кадмия из ДМФА в присутствии TiO<sub>2</sub> P25 формируются НГС CdS/TiO<sub>2</sub>, проявляющие фотокаталитические свойства в реакции дегалогенирования 1,2,3,4-тетрахлорбензола при действии видимого света [572].

Последовательной пропиткой НКП TiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> растворами ацетата кадмия и сульфида натрия были приготовлены НГС CdS/TiO<sub>2</sub> и CdS/ZrO<sub>2</sub> [573]. Этим же методом сформированы чувствительные к видимому свету фотоэлектроды на основе сульфид/оксидных НГС из НЧ PbS, CdS, Ag<sub>2</sub>S, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, осажденных на поверхности пленок TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [574]. Аналогичным методом син-

тезировали НКП CdS/SnO<sub>2</sub> [575].

Наноструктуры PbS/TiO<sub>2</sub> дают осаждение частиц сульфида свинца размером 3 нм на TiO<sub>2</sub> P25 из горячего щелочного раствора ацетата свинца и тиомочевины [576]. Этим же методом синтезировали НЧ CdS на поверхности нанотрубок TiO<sub>2</sub>, приготовленных анодированием титана [577], на наностержнях TiO<sub>2</sub> рутильной модификации [57] и стержневидных нанокристаллах ZnO [578, 579]. Авторы [580], исходя из аммонийных комплексов Cd(II) и Bi(III), синтезировали НГС Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> и CdS/TiO<sub>2</sub>, фотоактивные в реакциях окисления красителей, бензамида и 4-оксисбензойной кислоты.

Разновидностью этого метода является синтез НГС CdS/TiO<sub>2</sub> с предварительным ионным обменом катионов щелочных металлов на поверхности титанатных нанотрубок катионами кадмия, за которым следует их выдерживание в горячем растворе тиомочевины [581, 582]. Их фотокаталитические свойства исследовались в реакции выделения водорода из водных растворов Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.

Пропусканием H<sub>2</sub>S в раствор, содержащий йодид висмута и 3-меркаптопропионовую кислоту, в который погружены нанокристаллические пленки TiO<sub>2</sub>, получали НГС Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> [583].

Мезопористые НГС CdS/TiO<sub>2</sub> и CdS/ZrO<sub>2</sub> формируют многократным поочередным погружением пористых пленок оксидов титана и циркония в раствор ацетата кадмия и раствор Na<sub>2</sub>S [193]. В англоязычной литературе этот метод получил название SILAR—Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (последовательная адсорбция и взаимодействие ионов). Повторение указанной процедуры 8–10 раз приводит к формированию на поверхности мезопористых оксидных пленок дисковидных НЧ гексагонального CdS диаметром 15 нм и толщиной 5 нм. Аналогичным методом получены НГС PbS/TiO<sub>2</sub> [584]. Отметим, что метод, основанный на поочередном погружении оксидного полупроводника в растворы, содержащие сульфидобразующие ионы, был разработан ранее для создания композитных электродов из массивного диоксида титана и наночастиц сульфида кадмия [585].

Осаждением НЧ сульфида вольфрама из кипящего раствора серы в алкилпроизводных бензола при добавлении W(CO)<sub>6</sub> на НКП диоксида титана синтезировали наноструктуры WS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> [586].

Гидролиз ТИПТ в присутствии 40 нм кристаллов CdS с последующей термообработкой при 450°C дает НГС CdS/TiO<sub>2</sub> с НЧ анатаза размером 9–10 нм, проявляющие активность в реакциях фотоокисления красителей [587]. Такой же подход был использован в [588, 589] для формирования НЧ TiO<sub>2</sub> на нанонитях сульфида кадмия. Фотокаталитические свойства этих НГС исследовались в реакции выделения водорода из сульфид/сульфитных растворов в присутствии ультрадисперсной платины [588, 589].

Нанокристаллы CdS и CdSe размером 5 нм, синтезированные в тетрагидрофуране в присутствии трибутилфосфина и 2,3-димеркап-

тоянтарной кислоты, ковалентно привязываются через меркаптогруппу к поверхности нанотрубок  $\text{TiO}_2$ . Образующиеся при этом НГС  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$  и  $\text{CdSe}/\text{TiO}_2$  проявляют фотокаталитические свойства в реакции восстановления метилвиологена при действии видимого света [590]. В качестве мостиков для связывания НЧ  $\text{CdS}$  и  $\text{TiO}_2$  используют бифункциональные молекулы меркаптокарбоновых кислот  $\text{HS}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) [591], а также 3-меркаптопропилтриметоксисилана [592].

Осаждение стабилизированных меркаптоуксусной или 3-меркаптопропионовой кислотой НЧ  $\text{CdS}$  на поверхности промышленных образцов НЧ  $\text{TiO}_2$  дает НГС  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$ , обладающие фотокаталитическими свойствами в реакции выделения водорода из водно-изопропанольных смесей при действии видимого света [593, 594].

Последовательным интеркалированием аммиачного комплекса платины и смеси ацетатов кадмия и цинка в межслоевое пространство  $\text{HNbWO}_6$  с последующим сульфидированием получались НГС  $\text{HNbWO}_6/(\text{Pt}, \text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S})$ , фотоактивные в реакции выделения водорода из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}$  [595].

Осаждением НЧ сульфидов  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$  и ряда других металлов (MS) на поверхности магнитных частиц оксида железа при ультразвуковой обработке растворов солей металла (M) с тиацетамидом были приготовлены НГС  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MS}$  [596]. После использования в качестве ФК разложения озона, такие НГС могут быть легко отделены от реакционной смеси при действии магнитного поля.

Распространенными подходами к получению халькогенид/оксидных НГС являются совместное осаждение обоих компонентов и смешивание двух заранее приготовленных золь с последующей термообработкой смеси. Соосаждением  $\text{ZnSO}_4$  и  $\text{TiOSO}_4$  при помощи тиацетамида получают мезопористые НГС  $\text{ZnS}/\text{TiO}_2$  с удельной поверхностью до  $200 \text{ м}^2/\text{г}$ , которые состоят из  $15\text{--}20 \text{ нм}$  частиц  $\text{ZnS}$  и  $6\text{--}7 \text{ нм}$  частиц диоксида титана [597].

При смешивании коллоидов  $\text{CdS}$  и  $\text{TiO}_2$  с размером частиц  $6\text{--}8 \text{ нм}$  образуются НГС, фотоактивные в реакции синтеза индиго путем окисления индола кислородом [598]. Аналогичные НГС дает смешивание коллоидов  $\text{CdS}$  и  $\text{TiO}_2$ , полученных в обратноицеллярных средах вода/АОТ/гептан [599] или вода/Тритон X-100/циклогексан/гексанол [600]. Эта процедура применялась также в [601, 602] (НГС  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$ ), в [603] ( $\text{CdS}/\text{ZnO}$ ) и в [602] ( $\text{CdS}/\text{AgI}$ ).

Продуктами гидротермальной обработки смесей золь  $\text{CdS}$  и  $\text{TiO}_2$  являются ФК выделения водорода из водных растворов сульфита натрия [604].

В [605] наноструктуры  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$  синтезировались электрохимическим восстановлением серы в диметилсульфоксиде в присутствии солей кадмия на поверхности массивов нанотрубок  $\text{TiO}_2$ , полученных анодированием титана [605]. Для формирования НГС  $\text{CdTe}/\text{TiO}_2$

применялся процесс электрохимического восстановления соединений теллура на поверхности массивов нанотрубок  $\text{TiO}_2$  в присутствии  $\text{Cd(II)}$  [606].

Наногетероструктуры с участием НЧ селенидов металлов готовили исходя из коллоидов халькогенида, синтезированных в высококипящих фосфорорганических соединениях (триоксилфосфин и его оксид) [509, 607–610] или в водных средах в реакции между  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  и солями кадмия в присутствии нитрилотриуксусной кислоты [592, 611–613] или при восстановлении соединений  $\text{Se(IV)}$  и  $\text{Se(VI)}$  гидразином [614]. Для получения НГС  $\text{CdSe/TiO}_2$  коллоидные частицы селенида кадмия осаждают на поверхность коллоидного [610], нанопорошкового [509] или мезопористого  $\text{TiO}_2$  [607, 612, 613], а также нанотрубок и нитевидных НЧ диоксида титана [611]. Из таких НГС можно изготовить электроды для преобразования видимого света в электрическую энергию [607, 611–613], сделать покрытия с фотобактерицидными свойствами [608, 609] и фотокаталитической активностью в реакции окисления 4-хлорфенола [614]. Наращиванием слоя диоксида титана при гидролизе ТИПТ на поверхности НКП  $\text{PbSe}$  на стекле приготовлены НГС  $\text{PbSe/TiO}_2$ , активные в фотокаталитической реакции разложения родамина Б при действии видимого света [615].

**Синтез бинарных оксидных полупроводниковых нанофотокатализаторов.** Бинарные оксидные НГС получают методами импрегнирования с последующим отжигом, совместного гидролиза, термообработки смеси золь, пиролиза, электроосаждения и др.

Повысить фотокаталитическую активность промышленного диоксида титана P25 в реакциях окисления красителей удается при его превращении в НГС  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  [616],  $\text{TiO}_2/\text{Fe(OH)}_3$  [617, 618] и  $\text{TiO}_2/\text{Cu(OH)}_2$  [617], а также  $\text{TiO}_2/\text{MnO}_x$  [619]. Указанные НГС образуются в результате пропитки P25 солями металлов, их гидролиза щелочами и прокаливания.

Наноструктуры  $\text{ZnO/TiO}_2$  можно синтезировать совместным гидролизом ТБТ и нитрата цинка в присутствии додецилбензосульфата натрия с прокаливанием при 600–700°C [620], а также путем ГТО раствора, содержащего хлориды цинка и титана с добавками мочевины [621] или аммиака [622]. Такие НГС проявляют фотоактивность в реакциях окисления метилоранжа [620] и 2-хлорфенола [622].

Прокаливанием продукта соосаждения оксидов цинка и олова при 500°C получают НГС  $\text{SnO}_2/\text{ZnO}$ , фотокаталитически активные в реакции окисления метилоранжа [623]. Термообработка смеси золь  $\text{TiO}_2$  и  $\text{H}_2\text{WO}_4$  приводит к формированию НГС  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  [624–626]. Нанокристаллы оксида вольфрама, входящие в состав НГС, придают анатазу термическую стабильность вплоть до 800°C и способствуют снижению размера НЧ  $\text{TiO}_2$  от 7 нм для чистого диоксида

титана до 2,5 нм — для НГС с 4% содержанием вольфрама. Для синтеза НГС  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  можно использовать также пиролиз раствора смеси ТИПТ и  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$  в ДМФА [627]. Продукты этих реакций обладают фотокаталитическими свойствами в реакциях окисления красителей [624–626], 4-хлорфенола [491], газофазного окисления хлороформа [624], изопропанола [628].

Совместный гидролиз ТИПТ и  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  в присутствии триблок-сополимера Pluronic 123 дает НГС  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  с размером частиц 10–15 нм, которые проявляют фотоактивность в процессах окисления родамина Б, метилтретбутилового эфира [629], 4-хлорфенола [630], 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты [631], а также фотобактерицидные свойства [632].

Золь–гель-превращение продукта совместного гидролиза алкоксидов  $\text{Ti}(\text{IV})$  и  $\text{Zr}(\text{IV})$  приводит к формированию пористой НГС  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  с размером пор 4 нм, которой присущи фотокаталитические свойства в реакции окисления 4-хлорфенола [633].

Гидролизом смесей  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{TiCl}_4$  и ТИПТ в присутствии Pluronic 123 после отжига при  $350^\circ\text{C}$  получали НГС  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  с размером частиц 6–9 нм и порами диаметром 7 нм [634]. Фотокаталитические свойства таких НГС изучены в реакции окисления 4-хлорфенола при действии видимого света. Приготовленные совместным гидролизом хлоридов железа или олова с ТИПТ наноструктуры  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  [635] и  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  [636, 637] проявляют фотоактивность в реакциях окисления красителей. Тройные НГС  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , синтезированные согидролизом нитрата цинка, ТИПТ и ТЭОС, используют в качестве ФК окисления трихлорэтилена [638].

Наноструктуры  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ , полученные золь–гель-методом, обладают фотокаталитическими свойствами в реакции минерализации гербицида 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты [639].

Прокаливание высушенной смеси золь феррита цинка и диоксида титана при  $400^\circ\text{C}$  дает НГС  $\text{ZnFeO}_2/\text{TiO}_2$  с размером НЧ 8–10 нм, фотоактивные в реакции окисления фенола [640].

Гидролиз ТИПТ в присутствии золь  $\text{SnO}_2$  дает НГС  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  со структурой «ядро–оболочка», проявляющие фотокаталитические свойства в процессах окисления анионов  $\text{SCN}^-$  и  $\text{I}^-$  [641]. Аналогичный подход использовался для получения НГС  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  с ядром из оксида железа [642] и, наоборот, — из нанотрубок  $\text{TiO}_2$  [643], а также  $\text{InVO}_4/\text{TiO}_2$  [644],  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  [645],  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  [207], которые могут быть применены в качестве ФК разложения красителей [207, 645], минерализации сахарозы [642], уксусной кислоты [525] а также газофазного окисления ацетальдегида [525, 643], бензола, толуола и циклогексана [644]. Гидролитическим превращением ТИПТ в присутствии слоистого  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  и карбоната цезия получали мезопористые НГС  $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ , активные в реакциях фотоокисления красителей и нитрофенола [646]. Гидротермальная обработка титаната калия приводит к формированию нанонитей  $\text{K}_{0.3}\text{Ti}_4\text{O}_{7.3}(\text{OH})_{1.7}$  раз-

мером 0,5–1,5 мкм, на поверхности которых расположены 10–20 нм кристаллы анатаза [647]. Эти НГС обладают фотоактивностью в реакции окисления метиленового голубого. Методом ионного обмена с последующим гидролизом адсорбированного Fe(III) были приготовлены НГС  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{HTiNb}(\text{Ta})\text{O}_5$ , фотоактивные в реакции разложения воды [648]. Гидролиз ТИПТ в присутствии микродисперсного титаната железа дает НГС  $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2$ , которые используют в качестве ФК минерализации 4-хлорфенола в водных растворах и газофазного окисления изопропанола [649]. Полученные аналогичным способом с использованием образцов пористого диоксида марганца НГС  $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$  проявляют фотокаталитические свойства в реакции окисления толуола [650].

Магнитные ФК минерализации сахарозы  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  синтезировали в [651] гидролизом ТИПТ в присутствии НЧ оксида железа, на поверхности которых предварительно осаждают слой кремнезема.

Наноструктуры  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ , сформированные в ходе пиролиза тетраметилолова в присутствии  $\text{TiO}_2$  марки P25 [652] и растворов, содержащих  $\text{SnCl}_4$  и  $\text{TiO}[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2]_2$  [653], обладают фотокаталитическими свойствами в реакциях окисления красителей [652, 653]. Пиролизом раствора, полученного растворением оксида цинка в  $\text{NH}_4\text{OH}$  в присутствии нитрата железа(III) или  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ , были приготовлены НГС  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  и  $\text{WO}_3/\text{ZnO}$ , фотоактивные в газофазном окислении ацетальдегида при действии видимого света [654].

Ультразвуковой обработкой  $\text{TiO}_2$  марки P25 в метанольном золе оксида меди(I), полученном гидролизом  $\text{CuI}$  в присутствии диэтилсульфида, получают НГС  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ , обладающие фотоактивностью в реакции восстановления воды [655].

Электроосаждение применяют для получения НГС  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ , способных выполнять функцию ФК окисления красителей [656] и выделения водорода из водно-метанольных смесей [279].

**Синтез полупроводниковых НГС с применением, вместо металлхалькогенидов, веществ других типов.** Для формирования чувствительных к видимому свету фотоактивных НГС может быть использован ряд других узкозонных компонентов, в частности, галогениды серебра и углеродные наноструктуры (фуллерены и нанотрубки).

Наноструктуры  $\text{AgBr}/\text{TiO}_2$ , полученные ультразвуковой обработкой промышленного диоксида титана (Degussa P25) в растворе нитрата серебра и ЦТМАБ, демонстрируют фотокаталитическую активность в реакциях окисления красителей [657, 658] и фотобактерицидные свойства [657]. Наноконпозиты  $\text{AgI}/\text{TiO}_2$ , приготовленные смешиванием соответствующих зольей, обладают фотокаталитическими свойствами в реакции восстановления метилвиологена [659].

Углеродные нанотрубки (УНТ), декорированные НЧ  $\text{TiO}_2$ , можно сформировать гидролизом алкоксидов титана [660–666] или высушиванием суспензий УНТ с НДП диоксида титана [667]. Такие нано-

структуры проявляют фотокаталитические свойства в реакциях окисления фенола [660, 661, 667] и его динитропроизводных [666], органических красителей [662, 665], разложения оксидов азота [663], восстановления  $\text{CO}_2$  [664]. Микроволновой обработкой УНТ в растворе ацетата цинка и тиацетамида готовились НГС ZnS/углеродные нанотрубки, фотоактивные в реакции окисления метилоранжа [668].

Наноконпозиты диоксида титана с графитированным углеродом были синтезированы термообработкой смесей  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 с ПВС [669]. Установлено, что углерод, входящий в состав композита, препятствует фазовому переходу анатаз  $\rightarrow$  рутил вплоть до  $800^\circ\text{C}$ . Такие наноструктуры обладают фотокаталитическими свойствами в процессах окисления метиленового голубого [669].

Наноконпозиты фуллерена  $\text{C}_{60}$  с полупроводниковыми НЧ получали с использованием аналогичных подходов — гидролизом алкоксидов металлов в присутствии суспендированного  $\text{C}_{60}$  ( $\text{TiO}_2/\text{C}_{60}$  [670]) или же смешиванием коллоидов ПП и фуллеренов ( $\text{CdSe}/\text{C}_{60}$  [671]).

## 7. МЕТАЛЛ-ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ НАНОФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ

Эффективное прохождение многих фотокаталитических реакций, например, восстановления воды и  $\text{CO}_2$ , дегидрирования спиртов, разложения  $\text{CO}$  и оксидов азота и др., невозможно без присутствия в системе дополнительных сокатализаторов. Функция сокатализаторов, в качестве которых чаще всего выступают НЧ металлов, сводится к акцептированию от полупроводниковых НЧ фотогенерированных электронов, их аккумулярованию и снижению перенапряжения целевой реакции [1, 2].

Первый из важнейших подходов к синтезу металл-полупроводниковых фотокатализаторов заключается в пропитке ПП солью металла и ее восстановления  $\text{NaNH}_4$ , водородом, гидразином или другими реагентами. При восстановлении ионов металлов на поверхности мезопористого диоксида титана боргидридом натрия получали НГС  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  [311, 672] и  $\text{TiO}_2/\text{Au}$  [672]. Обратные по строению НГС  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ , которые образованы 10 нм слоем диоксида титана на поверхности 15 нм частиц серебра, можно приготовить гидролизом ТИПТ на поверхности НЧ  $\text{Ag}$ , синтезированных восстановлением  $\text{Ag(I)}$  гидразином [436]. Такие НГС проявляют фотокаталитическую активность в реакциях восстановления красителей [311, 436, 673] и нитрат-анионов [672].

Наноструктуры  $\text{TiO}_2/\text{Pt}$ , активные в фотореакциях выделения водорода из растворов спиртов [674–676], окисления лизина [677], фенола [678], формировали обработкой пропитанного солями платины  $\text{TiO}_2$  P25 формальдегидом [674] или водородом [674, 675, 677, 678]. Реакция «серебряного зеркала» использовалась для создания

НГС  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ , более активных в фотореакциях окисления метилоранжа и восстановления воды, чем аналогичные НГС, синтезированные фотоосаждением серебра [679].

Разновидностью этого метода является электрофоретическое осаждение НЧ металлов на поверхность наноструктурированных полупроводниковых материалов. Используя 20–30 нм частицы Pt, Au, Ir, синтезированные восстановлением соответствующих солей  $\text{NaBH}_4$ , этим методом получали НГС  $\text{TiO}_2/M$  ( $M = \text{Pt}, \text{Au}, \text{Ir}$ ) [673], фотоактивные в реакциях деструкции красителей, а также НГС  $\text{TiO}_2/\text{Au}$ , проявляющие фотоактивность в реакции окисления роданид-ионов [680, 681].

Восстановление серебра этанолом на поверхности наностержней оксида цинка в условиях ГТО дает НГС  $\text{ZnO}/\text{Ag}$ , активные в фотокаталитической реакции окисления метилоранжа [682].

Чувствительные к видимому свету фотоэлектроды Si/Pt были приготовлены в [683] восстановлением  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  за счет окисления кремния в среде плавиковой кислоты, а наноструктурированные фотоэлектроды  $\text{CdS}/\text{Au}$  [684] и  $\text{TiO}_2/\text{Au}$  [685] — осаждением НЧ металла, заряженных положительно (за счет адсорбции цистеина или бромида тетраалкиламмония) или отрицательно (при адсорбции меркаптопропионат- или цитрат-анионов) на противоположно заряженную поверхность НКП ПП.

Относительно мягким методом синтеза металл-полупроводниковых НГС является ультразвуковая обработка суспензий ПП в растворах прекурсоров металлов. Исходя из  $\text{TiO}_2$  марки P25 этим методом получали НГС  $\text{TiO}_2/M$  ( $M = \text{Pt}, \text{Au}, \text{Pd}$ ), проявляющие фотокаталитические свойства в реакции выделения водорода из водно-спиртовых смесей [686]. Ультразвуковая обработка суспензии  $\text{TiO}_2$  P25 в растворе комплекса  $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  дает НГС  $\text{TiO}_2/\text{Au}$ , размер частиц металла в которых растет от 1,8 до 3,0 нм при увеличении содержания металла от 1–8 масс.% [687]. Аналогичные подходы применяют для формирования НГС  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ , фотоактивных в реакциях окисления красителей [688].

Термообработка полупроводниковых наноматериалов, пропитанных солями металлов, в широком диапазоне температур, от 60 до 500°C приводит к восстановлению металлов за счет окисления донорных примесей, присутствующих в реакционной смеси (например, аминокислот, противоионов соли металла), либо за счет частичного окисления самого ПП. Наноструктуры  $\text{TiO}_2/\text{Pd}$ , полученные этим методом, оказались фотоактивными в реакциях восстановления  $\text{CO}_2$  [689], восстановления NO монооксидом углерода [690, 691], реакции водяного сдвига ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) [692], окисления мембран стенок бактерий [196], выделения водорода из водно-спиртовых смесей [686, 693], а также газофазного окисления пропанола и бутанола [694]. Термическое восстановление платины на поверхности наноструктурированного диоксида титана дает ФК минерализации фенола

[695] и его галогенпроизводных [696], алифатических спиртов [697], муравьиной и уксусной кислот [535], диметилметилфосфоната [310], газофазного окисления ацетона [310, 698], ацетальдегида [535, 699] и толуола [535], восстановления воды [312, 676, 693, 700].

Наноструктуры  $\text{TiO}_2/\text{Pt}$ , приготовленные микроволновой обработкой нитевидных нанокристаллов диоксида титана в этиленгликоле в присутствии  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  [701], а также пиролизом смеси  $\text{TiO}_2$  марки P25 с гексахлороплатиновой кислотой [702], проявляют фотокаталитические свойства в реакциях окисления органических красителей. Сольвотермальная обработка метанольного раствора комплекса, полученного при взаимодействии  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  и  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ , при  $325^\circ\text{C}$  дает нанокристаллы  $\text{TiO}_2/\text{Pt}$  волокнистой формы, активные в фотореакциях окисления  $\text{NO}$  и выделения водорода из водно-метанольных смесей [703].

При использовании в качестве носителя нанотрубок  $\text{TiO}_2$  большое значение для создания высокоактивных ФК имеет заряд прекурсора платины, который определяет положение НЧ Pt на поверхности ПП и их дисперсность. Так, при получении НГС  $\text{TiO}_2/\text{Pt}$  ионным обменом протонов на катионы аммиачного комплекса платины с последующей термообработкой при  $250^\circ\text{C}$ , образуются высокодисперсные НЧ металла со средним размером 2 нм [704]. Такие НГС демонстрируют высокую фотоактивность в реакции разложения воды. В то же время, при термообработке нанотрубок  $\text{TiO}_2$ , пропитанных раствором  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , образуются гораздо более крупные агрегаты (20–50 нм) платины, неспособные выполнять функцию сокатализатора этой фотореакции [704].

Термообработкой наноструктурированного диоксида титана, импрегнированного растворами комплексов золота(I, III), получали НГС  $\text{TiO}_2/\text{Au}$ , обладающие фотоактивностью в процессах окисления красителей [304, 705, 706], минерализации метилтретбутилового эфира [707], неионогенных ПАВ [707], восстановления элементарной серы этанолом [708], а также выделения водорода из водно-спиртовых смесей [693]. Полученные этим методом НГС  $\text{TiO}_2/\text{Au}$ , образующиеся в виде наноструктурированных пленок, использовались в [709] в качестве фотоэлектродов для преобразования энергии света в электрическую энергию.

Пиролиз смеси ТИПТ с органокомплексами  $\text{Au}(\text{III})$  дает НГС  $\text{TiO}_2/\text{Au}$ , фотоактивные в реакции выделения водорода из водно-метанольных смесей [124].

Выдерживание при  $90\text{--}95^\circ\text{C}$  раствора, который содержит частицы золота размером 4 нм и  $\text{Na}_2\text{ZnO}_4$  (продукт гидролиза ацетата цинка в сильнощелочных средах), приводит к НГС  $\text{ZnO}/\text{Au}$  с толщиной слоя оксида цинка порядка 2,0–2,5 нм [710].

Широкое применение в фотокатализе находят наноструктуры  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ , приготовленные термовосстановлением прекурсоров серебра, вводимых в реакционные смеси при синтезе диоксида титана,

или же путем пропитки готовых образцов нанокристаллического  $\text{TiO}_2$ . Их использовали в качестве ФК реакций окисления красителей [208, 711–713], фенола [315] и 4-хлорфенола [696]. Пиролизом растворов, содержащих ТИПТ и нитрат серебра, получали НГС  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ , обладающие фотобактерицидными свойствами и фотокаталитической активностью в реакции окисления стеариновой кислоты [216].

Наноструктуры  $\text{ZnO}/\text{Ag}$ , активные в фотореакциях разложения красителей, можно сформировать прокаливанием продукта соосаждения гидрокарбонатом аммония из раствора смеси аммиачных комплексов  $\text{Ag(I)}$  и  $\text{Zn(II)}$  [714], а также ГТО раствора, содержащего ацетат цинка,  $\text{AgNO}_3$  и гексаметилентетрамин [715] или  $\text{NaOH}$  [716].

Продукты термообработки наноструктуры  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$  проявляют фотокаталитические свойства в реакциях выделения водорода из водно-метанольных сред [717] и газофазного окисления пропанола и бутанола [694].

## 8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В завершение представляется уместным сделать несколько замечаний относительно рассмотренного материала и попытаться спрогнозировать некоторые возможные направления дальнейших поисков и исследований. Как видно из изложенного, наиболее многочисленная группа работ посвящена наноразмерным порошкообразным фотокатализаторам. По-видимому, это связано с тем, что методы их получения относительно просты и не имеют коренных отличий от хорошо апробированных методов, применяемых для синтеза соответствующих веществ обычного строения. Несмотря на то, что использование пленочных фотокатализаторов при организации технологического процесса имеет ряд преимуществ перед дисперсиями, наноструктурированным пленкам уделялось сравнительно мало внимания. Интересные, обнадеживающие результаты получены по мезопористым и слоистым фотокаталитически активным наноматериалам. Можно ожидать, что поиски и разработки в этом направлении станут более широкомасштабными. На наш взгляд, усилятся также разработки двухкомпонентных фотокатализаторов, причем, не только типов «полупроводник–полупроводник» и «полупроводник–металл», но и полупроводников с полимерами и красителями, как это было сделано в [718, 719] с использованием микрокристаллического сульфида кадмия. Кроме гетероструктур, содержащих два или три компонента, по-видимому, будут создаваться также «гомоструктуры» по типу пар «рутил–анатаз» и «гексагональный  $\text{CdS}$ –кубический  $\text{CdS}$ » с использованием различных кристаллических модификаций одного и того же полупроводника. Более того, мы полагаем, что может оказаться перспективным путь повышения фотокаталитической активности полупроводниковых наноматериалов, состоящих из наночастиц одинакового химического состава, которые различаются фор-

мой и электрофизическими параметрами.

Характеризуя в целом состояние проблемы получения и использования нанофотокатализаторов, отметим, что за последнее десятилетие достигнут значительный прогресс в ее разработке, найдены новые пути повышения фотокаталитической активности, показана возможность применения получаемых наноматериалов для проведения различных химических превращений и подготовлена, таким образом, основа для дальнейшего продвижения к конечной цели — созданию высокоэффективных, стабильных в работе фотокатализаторов, пригодных для экономически выгодного проведения практически важных химических процессов.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Строюк, А. И. Крюков, С. Я. Кучмий, В. Д. Походенко, *Теорет. и эксперим. химия*, **41**, № 4: 199 (2005).
2. А. Л. Строюк, А. И. Крюков, С. Я. Кучмий, В. Д. Походенко, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **3**, № 3: 691 (2005).
3. L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **80**, No. 9: 4403 (1984).
4. A. Fojtik, H. Weller, U. Koch, and A. Henglein, *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.*, **88**, No. 10: 969 (1984).
5. A. J. Nozik, F. Williams, M. T. Nenadovic, T. Raih, and O. I. Micic, *J. Phys. Chem.*, **89**, No. 3: 397 (1985).
6. Y. Wang and N. Herron, *J. Phys. Chem.*, **95**: 525 (1991).
7. Р. Ф. Хайрутдинов, *Успехи химии*, **67**: 125 (1998).
8. C. A. Grimes, *J. Mater. Chem.*, **17**: 1451 (2007).
9. G. Soller-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, and J. Patarin, *Chem. Rev.*, **102**: 4093 (2002).
10. M. Fernandez-Garcia, A. Martinez-Arias, J. C. Hanson, and J. A. Rodriguez, *Chem. Rev.*, **104**: 4063 (2004).
11. A. Eychmüller, *J. Phys. Chem. B*, **104**: 6514 (2000).
12. C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.*, **105**: 1025 (2005).
13. X. Chen and S. S. Mao, *Chem. Rev.*, **107**: 2891 (2007).
14. K. Rajeshwar, N. R. de Tacconi, and C. R. Chenthamarakshan, *Chem. Mater.*, **13**: 2765 (2001).
15. D. Denzler, M. Olschewski, and K. Sattler, *J. Appl. Phys.*, **84**: 2841 (1998).
16. D. V. Bavykin, J. M. Friedrich, and F. C. Walsh, *Adv. Mater.*, **18**: 2807 (2006).
17. А. Л. Строюк, А. И. Крюков, С. Я. Кучмий, *Химия, физика и технология поверхности*, вып. 15: 215 (2009).
18. D. G. Shchukin and D. V. Sviridov, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Revs.*, **7**: 23 (2006).
19. А. Л. Строюк, В. В. Швалагин, А. Е. Раевская, А. И. Крюков, С. Я. Кучмий, *Теорет. эксперим. химия*, **44**, № 4: 199 (2008).
20. Ningzhong Bao, Liming Shen, T. Takata, K. Domen, A. Gupta, K. Yanagisawa, and C. A. Grimes, *J. Phys. Chem. C*, **111**: 17527 (2007).
21. Jum Suk Jang, U. A. Joshi, and Jae Sung Lee, *J. Phys. Chem. C*, **111**: 13280 (2007).

22. Wei-Tang Yao, Shu-Hong Yu, Shu-Juan Liu, Jun-Peng Chen, Xian-Ming Liu, and Fan-Qing Li, *J. Phys. Chem. B*, **110**: 11704 (2006).
23. S. Xiong, B. Xi, C. Wang, D. Xu, X. Feng, Z. Zhu, and Y. Qian, *Adv. Func. Mater.*, **17**: 2728 (2007).
24. Xinjun Wang, Fuquan Wan, Kun Han, Chunxia Chai, and Kai Jiang, *Mater. Character.*, **59**: 1765 (2008).
25. Tong-Yong Ding, Ming-Sheng Wang, Sheng-Ping Guo, and Guo-Cong Guo, Jin-Shun Huang, *Mater. Lett.*, **62**: 4529 (2008).
26. Wonjoo Lee, Sun-Ki Min, Gangri Cai, R. S. Mane, T. Ganesh, Gumae Koo, Jinho Chang, Su-Jin Baek, Soo-Hyoung Lee, and Sung-Hwan Han, *Electrochem. Acta*, **54**: 714 (2008).
27. Meng Sun, Danzhen Li, Wenjuan Li, Yibin Chen, Zhixin Chen, Yinhui Ye, and Xianzhi Fu, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 18076 (2008).
28. B. B. Kale, J.-O. Baeg, S. M. Lee, H. Chang, S.-J. Moon, and C. W. Lee, *Adv. Func. Mater.*, **16**: 1349 (2006).
29. Shaohua Shen, Liang Zhao, and Liejin Guo, *Inter. J. Hydrogen En.*, **33**: 4501 (2008).
30. Shaohua Shen, Liang Zhao, and Liejin Guo, *Mater. Res. Bull.*, **44**: 100 (2009).
31. G. Dukovic, D. G. Merkle, J. H. Nelson, S. M. Hughes, and A. P. Alivisatos, *Adv. Mater.*, **20**: 4306 (2008).
32. B. B. Kale, J.-O. Baeg, S. K. Apte, R. S. Sonawane, S. D. Naik, and K. R. Patil, *J. Mater. Chem.*, **17**: 4297 (2007).
33. A. Reinheimer, R. Van Eldik, and H. Kosch, *J. Phys. Chem. B*, **104**: 1014 (2000).
34. Shouai Feng, Jianghong Zhao, and Zhenping Zhu, *Mater. Sci. Eng. B*, **150**: 116 (2008).
35. Feng Cao, Weidong Shi, Lijun Zhao, Shuyan Song, Jianhui Yang, Yongqian Lei, and Hongjie Zhang, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 17095 (2008).
36. G. Li, S. Ciston, Z. V. Saponjic, N. M. Dimitrijevic, T. Rajh, and K. A. Gray, *J. Catal.*, **253**: 105 (2008).
37. S. Watson, D. Beydoun, J. Scott, and R. Amal, *J. Nanoparticle Res.*, **6**: 193 (2004).
38. A. Di Paola, G. Cufalo, M. Addamo, M. Bellardita, R. Campostrini, M. Ischia, R. Ceccato, and L. Palmisano, *Colloids Surfaces A*, **317**: 366 (2008).
39. Z. Ambrus, Mogyorosi, A. Szalai, T. Alapi, K. Demeter, A. Dombi, and P. Sipos, *Appl. Catal. A*, **340**: 153 (2008).
40. S. Yurdakal, G. Palmisano, V. Loddo, V. Augugliaro, and L. Palmisano, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**: 1568 (2008).
41. Seung Yong Chae, Myun Kyu Park, Sang Kyung Le, Taek Young Kim, Sang Kyu Kim, and Wan In Lee, *Chem. Mater.*, **15**: 3326 (2003).
42. Yuanzhi Li, Nam-Hee Lee, Doo-Sun Hwang, Jae Sung Song, Eun Gu Lee, and Sun-Jae Kim, *Langmuir*, **20**: 10838 (2004).
43. J. Liqiang, X. Baifu, Y. Fulong, W. Baiqi, S. Keying, C. Weimin, and F. Hoggang, *Appl. Catal. A*, **275**: 49 (2004).
44. M. Kanna and S. Wongnawa, *Mater. Chem. Phys.*, **110**: 166 (2008).
45. K. Melghit, S. S. Al-Rabaniah, and I. Al-Amri, *Ceramics Int.*, **34**: 479 (2008).
46. Weiping Tang, Zaihua Chen, and S. Katoh, *Chem. Lett.*, **33**: 1200 (2004).
47. M. Sadakane, K. Sasaki, H. Kunioku, B. Ohtani, W. Ueda, and R. Abe, *Chem. Commun.*: 6552 (2008).
48. Junwang Tang, J. R. Durrant, and D. R. Klug, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**: 13885 (2008).
49. Yu. V. Kolen'ko, B. R. Churagulov, M. Kunst, M. Mazerolles, and C. Colbeau-Justin, *Appl. Catal. B*, **54**: 51 (2004).
50. Yaorong Su, Jiaguo Yu, and Jun Lin, *J. Solid State Chem.*, **180**: 2080 (2007).

51. B. Neppolian, H. Yamashita, Y. Okada, H. Nishijima, and M. Anpo, *Chem. Lett.*, **33**: 268 (2004).
52. B. Neppolian, H. Yamashita, Y. Okada, H. Nishijima, and M. Anpo, *Catal. Lett.*, **105**: 111 (2005).
53. A. Testino, I. R. Bellobono, V. Buscaglia, C. Canevali, M. D'Arienzo, S. Polizzi, R. Scotti, and F. Morazzoni, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**: 3564 (2007).
54. T. P. Chou, Qifeng Zhang, B. Russo, G. E. Fryxell, and Guozhong Cao, *J. Phys. Chem. C*, **111**: 6296 (2007).
55. S. Nakade, Y. Saito, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada, and S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B*, **107**: 8607 (2003).
56. M. Nag, D. Guin, P. Basak, and S. V. Manorama, *Mater. Res. Bull.*, **43**: 3270 (2008).
57. Huimin Jia, Hua Xu, Yan Hu, Yiwen Tang, and Lizhi Zhang, *Electrochem. Commun.*, **9**: 354 (2007).
58. P. Supphasrirongjaroen, W. Kongsuebchart, J. Panpranot, O. Mekasuwandumrong, C. Satayaprasert, and P. Prasertthdam, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**: 693 (2008).
59. H. Kominami, H. Kumamoto, Y. Kera, and B. Ohtani, *J. Photochem. Photobiol. A*, **160**: 99 (2003).
60. Woo Seok Nam and Gui Young Han, *Korean J. Chem. Eng.*, **20**: 1149 (2003).
61. H. Kominami, Y. Ishii, M. Kohno, S. Konishi, Y. Kera, and B. Ohtani, *Catal. Lett.*, **91**: 41 (2003).
62. S. Perera and E. G. Gillan, *Solid State Sci.*, **10**: 864 (2008).
63. S. Yin, H. Hasegawa, D. Maeda, M. Ishitsuka, and T. Sato, *J. Photochem. Photobiol. A*, **163**: 1 (2004).
64. Liming Shen, Ningzhong Bao, Yanqing Zheng, A. Gupta, Taicheng An, and K. Yanagisawa, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 8809 (2008).
65. Xiangling Ren, Dong Han, Dong Chen, and Fangqiong Tang, *Mater. Res. Bull.*, **42**: 807 (2007).
66. Huihu Wang and Changsheng Xie, *J. Phys. Chem. Solids*, **69**: 2440 (2008).
67. Qingzhi Wu, Xia Chen, Ping Zhang, Yingchao Han, Xiaoming Chen, Yuhua Yan, and Shipu Li, *Cryst. Growth & Design*, **8**: 3010 (2008).
68. G. Colon, M. C. Hidalgo, J. A. Navio, E. Pulido Melian, O. Gonzalez Diaz, and J. M. Doña Rodriguez, *Appl. Catal. B*, **83**: 30 (2008).
69. Changhui Ye, Y. Bando, Guozhen Shen, and D. Golberg, *J. Phys. Chem. B*, **110**: 15146 (2006).
70. M. Vaseem, A. Umar, Y. B. Hahn, D. H. Kim, K. S. Lee, J. S. Jang, and J. S. Lee, *Catal. Commun.*, **10**: 11 (2008).
71. Jun Zhang, Fengjun Shi, Jing Lin, Dongfeng Chen, Jianming Gao, Zhixin Huang, Xiaoxia Ding, and Chengcun Tang, *Chem. Mater.*, **20**: 2937 (2008).
72. Xi Zhang, Zhihui Ai, Falong Jia, and Lizhi Zhang, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 747 (2008).
73. K. Melghit, S. S. Al-Rabaniah, *J. Photochem. Photobiol. A*, **184**: 331 (2006).
74. Lu Liu, Huajie Liu, Ya-Ping Zhao, Yuqiu Wang, Yuequin Duan, Guandao Gao, Ming Ge, and Wei Chen, *Environ. Sci. Technol.*, **42**: 2342 (2008).
75. G. Cappelletti, C. L. Bianchi, and S. Ardizzone, *Appl. Catal. B*, **78**: 193 (2008).
76. X. H. Xia, Y. Liang, Z. Wang, J. Fan, Y. S. Luo, and Z. J. Jia, *Mater. Res. Bull.*, **43**: 2187 (2008).
77. Yuning Huo, Xinyu Zhang, Yi Jin, Jian Zhu, and Hexing Li, *Appl. Catal. B*, **83**: 78 (2008).
78. M. Addamo, M. Bellardita, D. Carriazo, A. Di Paola, S. Milioto, L. Palmisa, and V. Rives, *Appl. Catal. B*, **84**: 742 (2008).
79. V. K. Ivanov, A. S. Shaporev, F. Yu. Sharikov, and A. Ye. Baranchikov, *Superlatt. and Microstruct.*, **42**: 421 (2007).
80. K. M. Parida, S. S. Dash, and D. P. Pas, *J. Colloid Interface Sci.*, **298**: 787

- (2006).
81. Y. D. Hou, X. C. Wang, L. Wu, X. F. Chen, Z. X. Ding, X. X. Wang, and X. Z. Fu, *Chemosphere*, **72**: 414 (2008).
  82. P. Wilhelm and D. Stephan, *J. Photochem. Photobiol. A*, **185**: 19 (2007).
  83. Guangqing Xu, Zhixiang Zheng, Yucheng Wu, and Na Feng, *Ceramics Int.*, **35**: 1 (2009).
  84. A. A. Ismail, I. A. Ibrahim, M. S. Ahmed, R. M. Mohamed, and H. El-Shall, *J. Photochem. Photobiol. A*, **163**: 445 (2004).
  85. C. Anderson and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **99**: 9882 (1995).
  86. H. Kominami, K. Yukishita, T. Kimura, M. Matsubara, K. Hashimoto, Y. Kera, and B. Ohtani, *Topics Catal.*, **47**: 155 (2008).
  87. Yingxu Chen, Kan Wang, and Liping Lou, *J. Photochem. Photobiol. A*, **163**: 281 (2004).
  88. Suo Hon Lim, N. Phonthammachai, S. S. Pramana, and T. J. White, *Langmuir*, **24**: 6226 (2008).
  89. Te-Yu Wei, Cheng-Yu Kuo, Yung-Jung Hsu, Shih-Yuan Lu, and Yu-Cheng Chang, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **112**: 580 (2008).
  90. Lung-Chuan Chen, Fu-Ren Tsai, and Chao-Ming Huang, *J. Photochem. Photobiol. A*, **170**: 7 (2004).
  91. J. Marugan, M.-J. Lopez-Munoz, R. van Grieken, and J. Aguado, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**: 7605 (2007).
  92. P. Pucher, M. Benmami, R. Azouani, G. Krammer, K. Chhor, J.-F. Bocquet, and A. V. Kanaev, *Appl. Catal. A*, **332**: 297 (2007).
  93. Kuiying Li, Ying Ying Ding, Jing Guo, and Dayang Wang, *Mater. Chem. Phys.*, **112**: 1001 (2008).
  94. D. L. Liao and B. Q. Liao, *J. Photochem. Photobiol. A*, **187**: 363 (2007).
  95. V. Ramaswamy, N. B. Jagtap, S. Vijayanand, D. S. Bhange, and P. S. Awati, *Mater. Res. Bull.*, **43**: 1145 (2008).
  96. Jinting Jiu, S. Isoda, M. Adachi, and Fumin Wang, *J. Photochem. Photobiol. A*, **189**: 314 (2007).
  97. Hyeok Choi, Yong Jim Kim, R. S. Varma, and D. D. Dionysiou, *Chem. Mater.*, **18**: 5377 (2006).
  98. R. Scotti, I. R. Bellobono, C. Canevali, C. Cannas, M. Catti, M. D'Arienzo, A. Musinu, S. Polizzi, M. Sommariva, A. Testino, and F. Morazzoni, *Chem. Mater.*, **20**: 4051 (2008).
  99. B. Neppolian, E. Celik, M. Anpo, and H. Choi, *Catal. Lett.*, **125**: 183 (2008).
  100. H. Choi, S. Stathatos, D. D. Dionysiou, *Topics Catal.*, **44**: 513 (2007).
  101. V. Stengl, S. Bakardjieva, N. Murafa, J. Subrt, H. Mest'ankova, and J. Jirkovsky, *Mater. Chem. Phys.*, **105**: 38 (2007).
  102. R. Carrera, A. L. Vázquez, E. Arce, M. Moran-Pineda, and S. Castillo, *J. Alloys Compounds*, **434–435**: 788 (2007).
  103. Liqiang Zhing, Shudan Li, Shu Song, Lianpeng Xue, and Honggang Fu, *Solar En. Mater. & Solar Cells*, **92**: 1030 (2008).
  104. K. V. Baiju, S. Shukla, K. S. Sandhya, J. James, and K. G. K. Warriar, *J. Phys. Chem. C*, **111**: 7612 (2007).
  105. Huaming Yang, Ke Zhang, Rongrong Shi, Xianwei Li, Xiaodan Dong, and Yongmei Yu, *J. Alloys Comp.*, **413**: 302 (2006).
  106. Jiefang Zhu, Jinlong Zhang, Feng Chen, Kiyoshi Iino, and M. Anpo, *Topics Catal.*, **35**: 261 (2005).
  107. P. D. Cozzoli, R. Comparelli, E. Fanizza, M. L. Curri, A. Agostiano, and D. Laub, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**: 3868 (2004).
  108. S. Senthilkumaar, K. Porkodi, and R. Vidyalakshmi, *J. Photochem. Photobiol. A*, **170**: 225 (2004).
  109. Daiping He and Farong Lin, *Mater. Lett.*, **61**: 3385 (2007).

110. Shiyong Zhang, Quming Yu, Zhenhua Chen, Yunlong Li, and Yang You, *Mater. Lett.*, **61**: 4839 (2007).
111. A. Kubacka, A. Fuerte, A. Martinez-Arias, and M. Fernandez-Garcia, *Appl. Catal. B*, **74**: 26 (2007).
112. B. Neppolian, Q. Wang, H. Jung, and H. Choi, *Ultrasonics Sonochem.*, **15**: 649 (2008).
113. N. Venkatachalam, M. Palanichamy, and V. Murugesan, *Mater. Chem. Phys.*, **104**: 454 (2007).
114. M. A. Grela and A. J. Colussi, *J. Phys. Chem. B*, **103**: 2614 (1999).
115. X. H. Xia, Y. S. Luo, Z. Wang, Y. Liang, J. Fan, Z. J. Jia, and Z. H. Chen, *Mater. Lett.*, **61**: 2571 (2007).
116. J. C. Yu, J. Yu, W. Ho, and L. Zhang, *Chem. Commun.*, p. 1942 (2001).
117. J. C. Yu, J. Yu, L. Zhang, and W. Ho, *J. Photochem. Photobiol. A*, **148**: 263 (2002).
118. Lisha Zhang, Wenzhong Wang, Jiong Yang, Zhigang Chen, Wenqing Zhang, Lin Zhou, and Shengwei Liu, *Appl. Catal. A*, **308**: 105 (2006).
119. H. D. Jang, S.-K. Kim, and S.-J. Kim, *J. Nanoparticle Res.*, **3**: 141 (2001).
120. H. Park, H. S. Jie, B. Neppolian, K. Tsujimaru, J. P. Ahn, D. Y. Lee, J. K. Park, and M. Anpo, *Topics Catal.*, **47**: 166 (2008).
121. T. Berger, M. Sterrer, O. Diwald, E. Knözinger, D. Panayotov, T. L. Thomson, and J. T. Yates, Jr., *J. Phys. Chem. B*, **109**: 6061 (2005).
122. N. Balazs, K. Mogyorosi, D. F. Sranko, A. Pallagi, T. Alapi, A. Oszko, A. Dombi, and P. Sipos, *Appl. Catal. B*, **84**: 356 (2008).
123. A. L. Castro, M. R. Nunes, A. P. Carvalho, F. M. Costa, and M. H. Florencio, *Solid State Sci.*, **10**: 602 (2008).
124. G. L. Chiarello, E. Selli, and L. Forni, *Appl. Catal. B*, **84**: 332 (2008).
125. Seok Ho Jeon, Yujin Eom, and Tai Gyu Lee, *Chemosphere*, **71**: 969 (2008).
126. S. Shanmugam, A. Gabashvili, D. S. Jacob, J. C. Yu, and A. Gedanken, *Chem. Mater.*, **18**: 2275 (2006).
127. K. R. Lee, S. Park, K. W. Lee, and J. H. Lee, *J. Mater. Sci. Lett.*, **22**: 65 (2003).
128. C. Guillard, D. Baldassare, C. Duchamp, M. N. Ghazzal, and S. Daniele, *Catal. Today*, **122**: 160 (2007).
129. J. Liqiang, X. Baifu, Y. Fulong, W. Baiqi, S. Keying, C. Weimin, and F. Hoggang, *Appl. Catal. A*, **275**: 49 (2004).
130. A. Marimuthu and G. Madras, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**: 2182 (2008).
131. R. Vinu and G. Madras, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 8928 (2008).
132. P. K. Surolia, M. A. Lazar, R. J. Tayade, and R. V. Jasra, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**: 5847 (2008).
133. M. H. Priya and G. Madras, *J. Photochem. Photobiol. A*, **178**: 1 (2006).
134. R. Vinu, G. Madras, *Environ. Sci. Technol.*, **42**: 913 (2008).
135. Yu Huang, Zhi Zheng, Zhihui Ai, Lizhi Zhang, Xiaoxing Fan, and Zhigang Zou, *J. Phys. Chem. B*, **110**: 19323 (2006).
136. P. Billik, G. Plesch, V. Brezova, L. Kuchta, M. Valko, and M. Mazur, *J. Phys. Chem. Solids*, **68**: 1112 (2007).
137. A. Dodd, A. McKinley, T. Tsuzuki, and M. Saunders, *J. Phys. Chem. Solids*, **68**: 2341 (2007).
138. A. C. Dodd, A. J. McKinley, M. Saunders, and T. Tsuzuki, *J. Nanoparticle Res.*, **8**: 43 (2006).
139. A. K. Alves, F. A. Berutti, F. J. Clemens, T. Graule, and C. P. Bergmann, *Mater. Res. Bull.*, **44**: 312 (2009).
140. Wei Li, Chang Liu, Yaxin Zhou, Yang Bai, Xin Feng, Zhuhong Yang, Linghong Lu, Xiaohua Lu, and Kwong-Yu Chan, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 20539 (2008).
141. Yanhuai Ding, Ping Zhang, Zhilin Long, Yong Jiang, Fu Xu, and Jianguang Lei, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **46**: 176 (2008).

142. J. Jitputti, Y. Suzuki, and S. Yoshikawa, *Catal. Commun.*, **9**: 1265 (2008).
143. Xiwang Zhang, A. J. Du, Peifung Lee, D. D. Sun, and J. O. Leckie, *J. Membrane Sci.*, **313**: 44 (2008).
144. Yu Lin, *Mater. Lett.*, **62**: 1246 (2008).
145. Ming Jin, Xintong Zhang, A. V. Emeline, Zhaoyue Liu, D. A. Tryk, T. Murakami, and A. Fujishima, *Chem. Commun.*: 4483 (2006).
146. Geng Wang, Da Chen, Hao Zhang, Jin Z. Zhang, and Jinghong Li, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 8850 (2008).
147. Tianjun Sun, Jieshan Qiu, and Changhai Liang, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 715 (2008).
148. Qi Zhang, A. K. Chakraborty, and Wan In Lee, *J. Phys. Chem. Solids*, **69**: 1450 (2008).
149. Q. Wan, T. H. Wang, and J. C. Zhao, *Appl. Phys. Lett.*, **87**: 083105 (2005).
150. Lin Yanhong, Wang Dejun, Zhao Qidong, Yang Min, and Zhang Qinglin, *J. Phys. Chem. B*, **108**: 3202 (2004).
151. Yuxin Wang, Xinyoung Li, Guang Lu, Xie Quan, and Guohua Chen, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 7332 (2008).
152. Huaming Yang, Jing Ouyang, Aidong Tang, Yu Xiao, Xianwei Li, Xiaodan Dong, and Yongmei Yu, *Mater. Res. Bull.*, **41**: 1310 (2006).
153. A. A. Ashkarran, A. Irajizad, M. M. Ahadian, and S. A. Mahdavi Ardakani, *Nanotechnology*, **19**: 195709 (2008).
154. Chih-Ang Chang, B. Ray, D. K. Paul, D. Demydov, and K. J. Klabunde, *J. Mol. Catal. A*, **281**: 99 (2008).
155. Yang Liu, Lei Xie, Yan Li, Rong Yang, Jianglan Qu, Yaoqi Li, and Xingguo Li, *J. Power Sources*, **193**: 701 (2008).
156. Suwen Liu, Zhiliang Xiu, Jie Pan, Xiaopeng Cui, Weina Yu, and Jiaoxian Yu, *J. Alloys Comp.*, **437**: L1 (2007).
157. Xin Shu, Jing He, and Dong Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**: 4750 (2008).
158. T. K. Ghorai, D. Dhak, S. K. Biswas, S. Dalai, and P. Pramanik, *J. Mol. Catal. A*, **273**: 224 (2007).
159. Yuping Tong, Panpan Xue, Fangfang Jian, Lude Lu, Xin Wang, and Xujie Yang, *Mater. Sci. Eng. B*, **150**: 194 (2008).
160. A. Ratnamala, G. Suresh, V. D. Kumari, and M. Subrahmanyam, *Mater. Chem. Phys.*, **110**: 176 (2008).
161. Tongguang Xu, Xu Zhao, and Yongfa Zhu, *J. Phys. Chem. B*, **110**: 25825 (2006).
162. Gaoke Zhang, Fangsheng He, Xi Zou, Jie Gong, and Hao Zhang, *J. Phys. Chem. Solids*, **69**: 1471 (2008).
163. M. C. Sarahan, E. C. Carrol, M. Allen, D. S. Larsen, N. D. Browning, and F. E. Osterloh, *J. Solid State Chem.*, **181**: 1681 (2008).
164. Shicheng Zhang, Chuan Zhang, Yi Man, and Yongfa Zhu, *J. Solid State Chem.*, **179**: 62 (2006).
165. Ling Wu, Jinhong Bi, Zhaohui Li, Xuxu Wang, and Xianzhi Fu, *Catal. Today*, **131**: 15 (2008).
166. Jinhong Bi, Ling Wu, Jie Li, Zhaohui Li, Xuxu Wang, and Xianzhi Fu, *Acta Mater.*, **55**: 4699 (2007).
167. Ju Wu, Fang Duan, Yan Zheng, and Yi Xie, *J. Phys. Chem. C*, **111**: 12866 (2007).
168. Chuan Zhang and Yongfa Zhu, *Chem. Mater.*, **17**: 3537 (2005).
169. Meng Shang, Wenzhong Wang, Songmei Sun, Lin Zhou, and Ling Zhang, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 10407 (2008).
170. Jie Lin, Jun Lin, and Yongfa Zhu, *Inorg. Chem.*, **46**: 8372 (2007).
171. Lijin Xie, Junfeng Ma, and Gaojie Xu, *Mater. Chem. Phys.*, **110**: 197 (2008).
172. Hong Hua Li, Chao Yu Liu, Kun Wei Li, and Hao Wang, *J. Mater. Sci.*, **43**: 7026 (2008).
173. Jia Zeng, MuDi Xin, KunWei Li, Hao Wang, Hui Yan, and Wen Jun Zhang, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 4159 (2008).

174. Jia Zeng, Hao Wang, YongCai Zhang, Man Kang Zhu, and Hui Yan, *J. Phys. Chem. C*, **111**: 11879 (2007).
175. Di Chen and Jinhua Ye, *Chem. Mater.*, **19**: 4585 (2007).
176. Wanjun Wang, Jinhong Bi, Ling Wu, Zhaohui Li, Xuxu Wang, and Xianzhi Fu, *Nanotechnology*, **19**: 505705 (2008).
177. Xun Chen, Hun Xue, Zhaohui Li, Ling Wu, Xuxu Wang, and Xianzhi Fu, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 20393 (2008).
178. Wen-Yu Wang, A. Irawan, and Young Ku, *Water. Res.*, **42**: 4725 (2008).
179. Li Zhang, Dairong Chen, and Xiuling Jiao, *J. Phys. Chem. B*, **110**: 2668 (2006).
180. S. Mahapatra, S. K. Nayak, G. Madras, and T. N. Guru Row, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**: 6509 (2008).
181. Jia Lishan, Ding Tong, Li Qingbiao, and Tang Yong, *Catal. Commun.*, **8**: 963 (2007).
182. P. Bouras and P. Lianos, *J. Appl. Electrochem.*, **35**: 831 (2005).
183. P. Bouras, E. Stathatos, and P. Lianos, *Appl. Catal. B*, **73**: 51 (2007).
184. N. Strataki, V. Bekiari, D. I. Kondarides, and P. Lianos, *Appl. Catal. B*, **77**: 184 (2007).
185. N. Strataki, V. Bekiari, E. Stathatos, and P. Lianos, *J. Photochem. Photobiol. A*, **191**: 13 (2007).
186. J. C. Yu, J. Yu, W. Ho, and J. Zhao, *J. Photochem. Photobiol. A*, **148**: 331 (2002).
187. Yang Liu, Xiaolei Wang, Fan Yang, and Xiurong Yang, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **114**: 431 (2008).
188. P. C. Angelome, L. Andrini, M. E. Calvo, F. G. Requejo, S. A. Bilmes, and G. J. A. A. Soler-Illia, *J. Phys. Chem. C*, **111**: 10886 (2007).
189. Yongjun Chen and D. D. Dionysiou, *Appl. Catal. B*, **80**: 147 (2008).
190. M. H. Habibi, M. N. Esfahani, and T. A. Egerton, *Inter. J. Photoen.*, **1** (2007).
191. N. Negishi, S. Matsuzawa, K. Takeuchi, and P. Pichat, *Chem. Mater.*, **19**: 3808 (2007).
192. Huimin Guan, Lihua Zhu, Hehui Zhou, and Heqing Tang, *Anal. Chem. Acta*, **608**: 73 (2008).
193. J. Piris, A. J. Ferguson, J. L. Blackburn, A. G. Norman, G. Rumbles, D. C. Selmarten, and N. Kopidakis, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 7742 (2008).
194. J. C. Yu, Hung Yuk Tang, Jiaguo Yu, H. C. Chan, Lizhi Zhang, Yinde Xie, H. Wang, and S. P. Wong, *J. Photochem. Photobiol. A*, **153**: 211 (2002).
195. Juan Yang, Chuncheng Chen, Hongwei Ji, Wanhong Ma, and Jincai Zhao, *J. Phys. Chem. B*, **109**: 21900 (2005).
196. A. Ercan, U. Bakir, and G. Karakas, *J. Photochem. Photobiol. A*, **184**: 313 (2006).
197. A. Mills, N. Elliott, G. Hill, D. Fallis, J. R. Durrant, and R. L. Willis, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2**: 591 (2003).
198. Y. Umemura, E. Shihara, A. Koura, T. Nishioka, and T. Sasaki, *Langmuir*, **22**: 3870 (2006).
199. Yi Xie, Xiujian Zhao, Yunxia Chen, Qingnan Zhao, and Qihua Yuan, *J. Solid State Chem.*, **180**: 3576 (2007).
200. S. Gelover, P. Mondragon, and A. Jimenez, *J. Photochem. Photobiol. A*, **165**: 241 (2004).
201. W. K. Choy and W. Chu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**: 7564 (2008).
202. M. E. Simonsen, H. Jensen, Zheshen Li, and E. G. Søgaard, *J. Photochem. Photobiol. A*, **200**: 192 (2008).
203. Jing Shang, Shaodong Xie, Tong Zhu, and Jia Li, *Environ. Sci. Technol.*, **41**: 7876 (2007).
204. M. Addamo, M. Bellardita, A. Di Paolo, and L. Palmisano, *Chem. Commun.*: 4943 (2006).
205. M. Benmami, K. Chhor, and A. V. Kanaev, *J. Phys. Chem. B*, **109**: 19766 (2005).
206. D. M. A. Alrousan, P. S. M. Dunlop, T. A. McMurray, and J. A. Byrne, *Water*

- Res.*, **43**: 47 (2009).
207. Jingjing Xu, Yanhui Ao, Degang Fu, and Chunwei Yuan, *Appl. Surf. Sci.*, **255**: 2365 (2008).
  208. Ю.І. Гнатюк, Є.В. Мануйлов, Н. П. Смірнова, Г. М. Єременко, *Фізика і хімія твердого тіла*, **7**: 107 (2006).
  209. R. Suarez, P. K. Nair, and P. V. Kamat, *Langmuir*, **14**: 3236 (1998).
  210. C. H. Ao, S. C. Lee, and J. C. Yu, *J. Photochem. Photobiol. A*, **156**: 171 (2003).
  211. K. Sunada, T. Watanabe, and K. Hashimoto, *J. Photochem. Photobiol. A*, **156**: 227 (2003).
  212. Jingjing Xu, Yanhui Ao, Degang Fu, Jian Lin, Yihua Lin, Xunwei Shen, Chunwei Yuan, and Zhidong Yin, *J. Photochem. Photobiol. A*, **199**: 165 (2008).
  213. Bin Yang, P. R. F. Barnes, Yingjie Zhang, and V. Luca, *Catal. Lett.*, **118**: 280 (2007).
  214. Xu Zhao, Jiuhui Qu, Huijuan Liu, and Chun Hu, *Environ. Sci. Technol.*, **41**: 6802 (2007).
  215. A. Mills, N. Elliott, I. P. Parkin, S. A. O'Neill, and R. J. Clark, *J. Photochem. Photobiol. A*, **151**: 171 (2002).
  216. L. A. Brook, P. Evans, H. A. Foster, M. E. Pemble, A. Steele, D. W. Sheel, and H. M. Yates, *J. Photochem. Photobiol. A*, **187**: 53 (2007).
  217. Y. Ohko, Y. Nakamura, A. Fukuda, S. Matsuzawa, and K. Takeuchi, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 10502 (2008).
  218. Ki Hyun Yoon, Jung Sok Noh, Chul Han Kwon, and M. Muhammed, *Mater. Chem. Phys.*, **95**: 79 (2006).
  219. P. R. Mishra, P. K. Shukla, and O. N. Srivastava, *Inter. J. Hydrogen En.*, **32**: 1680 (2007).
  220. D. Behar and J. Rabani, *J. Phys. Chem. B*, **105**: 6324 (2001).
  221. Danfeng Li, Yihang Guo, Changwen Hu, Chunjie Jiang, and Enbo Wang, *J. Mol. Catal. A*, **207**: 183 (2004).
  222. Ruomei Gao, J. Stark, D. W. Bahnemann, and J. Rabani, *J. Photochem. Photobiol. A*, **148**: 387 (2002).
  223. E. M. El-Maghraby, Y. Nakamura, and S. Rengakuji, *Catal. Commun.*, **9**: 2357 (2008).
  224. P. E. De Jongh, E. A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, and J. J. Kelly, *J. Phys. Chem. B*, **104**: 7686 (2000).
  225. J. C. Yu, Yinde Xie, Hung Yuk Tang, Lizhi Zhang, H. C. Chan, and Jincai Zhao, *J. Photochem. Photobiol. A*, **156**: 235 (2003).
  226. K Sayama, A. Nomura, Zhigang Zou, R. Abe, and H. Arakawa, *Chem. Commun.*: 2908 (2003).
  227. Yanhui Ao, Jingjing Xu, Degang Fu, and Chunwei Yuan, *Appl. Surf. Sci.*, **255**: 3137 (2008).
  228. Deping Xu, Zheng-Hong Huang, Feiyu Kang, M. Inagaki, and T.-H. Ko, *Catal. Today*, **139**: 64 (2008).
  229. Jin-Ming Wu, Tian-Wei Zhang, Yue-Wu Zheng, S. Hayakawa, K. Tsuru, and A. Osaka, *Langmuir*, **21**: 6995 (2005).
  230. N. Barka, S. Qourzal, A. Assabbane, A. Nounah, and Y. Ait-Ichou, *J. Photochem. Photobiol. A*, **195**: 346 (2008).
  231. A. M. Roy and G. C. De, *J. Photochem. Photobiol. A*, **157**: 87 (2003).
  232. W. A. Daoud and J. H. Xin, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **29**: 25 (2004).
  233. J. Van de Lagemaat, A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, **105**: 11194 (2001).
  234. M. J. Uddin, F. Cesano, F. Bonino, S. Bordiga, G. Spoto, D. Scarano, and A. Zecchina, *J. Photochem. Photobiol. A*, **189**: 286 (2007).
  235. M. R. Dhananjeyan, J. Kiwi, and K. R. Thampi, *Chem. Commun.*: 1443 (2000).
  236. Yu Zhiyong, H. Keppner, D. Laub, E. Mielczarski, J. Mielczarski, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, and J. Kiwi, *Appl. Catal. B*, **79**: 63 (2008).

237. Xiaoqiang An, Chuanbao Cao, and Hesun Zhu, *Mater. Lett.*, **62**: 2754 (2008).
238. G. Plesch, M. Gorbar, U. F. Vogt, K. Jesenak, and M. Vargova, *Mater. Lett.*, **63**: 461 (2009).
239. E. V. Skorb, E. A. Ustivich, A. I. Kulak, and D. V. Sviridov, *J. Photochem. Photobiol. A*, **193**: 97 (2008).
240. Yanhui Ao, Jingjing Xu, Degang Fu, Xunwei Shen, and Chunwei Yuan, *Colloids Surfaces A*, **312**: 125 (2008).
241. Hai Hu, Wenjun Xiao, Jian Yuan, Jianwei Shi, Dannong He, and Wenfeng Shangguan, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **45**: 1 (2008).
242. M. Kita, R. Mitsui, D. R. Eddy, Z. M. A. El-Bahy, M. Matsuoka, M. Ueshima, and M. Anpo, *Catal. Lett.*, **119**: 217 (2007).
243. Y. A. Shaban and S. U. M. Khan, *Chem. Phys.*, **339**: 73 (2007).
244. H. Selcuk and M. Bekbolet, *Chemosphere*, **73**: 854 (2008).
245. Xiao-Mei Song, Jin-Ming Wu, and Mi Yan, *Mater. Chem. Phys.*, **112**: 510 (2008).
246. Jia-Guo Yu, Huo-Gen Yu, Bei Cheng, Xiu-Jian Zhao, J. C. Yu, and Wing-Kei Ho, *J. Phys. Chem. B*, **107**: 13871 (2003).
247. De-En Gu, Bang-Chao Yang, and Yong-Da Hu, *Catal. Lett.*, **118**: 254 (2007).
248. T. Sagawa, M. Kotani, H. Nada, Xiaoli Ji, K. Yoshinaga, and K. Ohkubo, *Chem. Lett.*, **32**: 962 (2003).
249. Chong-Yang Liu and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **93**: 3232 (1989).
250. N. M. Mahmoodi and M. Arami, *J. Photochem. Photobiol. B*, **94**: 20 (2009).
251. P. Raja, M. Bensimon, U. Klehm, P. Albers, D. Laub, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, and J. Kiwi, *J. Photochem. Photobiol. A*, **187**: 332 (2007).
252. Yong Zhao, Xintong Zhang, Jin Zhai, Jinling He, Lei Jiang, Zhaoye Liu, S. Nishimoto, T. Murakami, A. Fujishima, and Daoben Zhu, *Appl. Catal. B*, **83**: 24 (2008).
253. P. S. Lunawat, S. Senapati, R. Kumar, and N. M. Gupta, *Inter. J. Hydrogen En.*, **32**: 2784 (2007).
254. M. Takeuchi, H. Yamashita, M. Matsuoka, M. Anpo, T. Hirao, N. Itoh, and N. Iwamoto, *Catal. Lett.*, **66**: 185 (2000).
255. I. Burlacov, J. Jirkovsky, L. Kavan, R. Ballhorn, and R. B. Heimann, *J. Photochem. Photobiol. A*, **187**: 285 (2007).
256. Jungho Ryu, Dong-Soo Park, Byung-Dong Hahn, Jong-Jin Choi, Woon-Ha Yoon, Kun-Young Kim, and Hui-Suk Yun, *Appl. Catal. B*, **83**: 1 (2008).
257. Y. Ohko, T. Tatsuma, and A. Fujishima, *J. Phys. Chem. B*, **105**: 10016 (2001).
258. P. S. Shinde, S. B. Sadale, P. S. Patil, P. N. Bhosale, A. Brüger, M. Neumann-Spallart, and C. H. Bhosale, *Solar En. Mater. & Solar Cells*, **92**: 283 (2008).
259. Chi-Jen Chung, Chung-Chien Chiang, Chang-Hsiung Chen, Ching-Hung Hsiao, Hsin-I Lin, Ping-Yen Hsieh, and Ju-Liang He, *Appl. Catal., B*, **85**: 103 (2008).
260. E. Thimsen, N. Rastgar, and P. Biswas, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 4134 (2008).
261. Mingtao Li, Jinzhan Su, and Liejin Guo, *Inter. J. Hydrogen En.*, **33**: 2891 (2008).
262. M. Kemell, V. Pore, J. Tupala, M. Ritala, and M. Leskelä, *Chem. Mater.*, **19**: 1816 (2007).
263. Kee-Rong Wu and Ting-Pin Cho, *Appl. Catal. B*, **80**: 313 (2008).
264. Jong Min Jung, Mingsong Wang, Eui Jung Kim, Chinho Park, and Sung Hong Hahn, *Appl. Catal. B*, **84**: 389 (2008).
265. C. He, X. Z. Li, N. Graham, and Y. Wang, *Appl. Catal. A*, **305**: 54 (2006).
266. M. Kitano, K. Tsujimaru, and M. Anpo, *Topics Catal.*, **49**: 4 (2008).
267. R. Dholam, N. Patel, M. Adami, and A. Miotello, *Inter. J. Hydrogen En.*, **33**: 6896 (2008).
268. Xin He, Xiujian Zhao, and Baoshun Liu, *J. Non-Cryst. Solids*, **354**: 1267 (2008).
269. M. Kita, K. Iyatani, K. Tsujimaru, M. Matsuoka, M. Takeuchi, M. Ueshima, J. M. Thomas, and M. Anpo, *Topics Catal.*, **49**: 24 (2008).

270. E. Selli, G. L. Chiarello, E. Quartarone, P. Mustarelli, I. Rossetti, and L. Forni, *Chem. Commun.*: 5022 (2007).
271. H. Nakamura, M. Tanaka, S. Shinohara, M. Gotoh, and I. Karube, *Biosensors and Bioelectronics*, **22**: 1920 (2007).
272. M. Kita, M. Takeuchi, M. Matsuoka, J. M. Thomas, and M. Anpo, *Chem. Lett.*, **34**: 616 (2005).
273. J. A. Glasscock, P. R. F. Barnes, I. C. Plumb, and N. Savvides, *J. Phys. Chem. C*, **111**: 16477 (2007).
274. Yong-Sheng Hu, A. Kleiman-Shwarsstein, A. J. Forman, D. Hazen, Jung-Nam Park, and E. W. McFarland, *Chem. Rev.*, **20**: 3803 (2008).
275. A. Kleiman-Shwarsstein, Yong-Sheng Hu, A. J. Forman, G. D. Stucky, and E. W. McFarland, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 15900 (2008).
276. Jun-Nan Nian, Che-Chia Hu, and Hsisheng Teng, *Inter. J. Hydrogen En.*, **33**: 2897 (2008).
277. K. Wessels, M. Minnermann, J. Rathousky, M. Wark, and T. Oekermann, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 15122 (2008).
278. N. Baram, D. Starosvetsky, J. Starosvetsky, M. Epshtein, R. Armon, and Y. Ein-Eli, *Electrochem. Commun.*, **9**: 1684 (2007).
279. J. P. Yasomane and J. Bandara, *Solar En. Mater. & Solar Cells*, **92**: 348 (2008).
280. Hongtao Yu, Xie Quan, Yaobin Zhang, Ning Ma, Shuo Chen, and Huimin Zhao, *Langmuir*, **24**: 7599 (2008).
281. Song-Zhu Chu, S. Inoue, K. Wada, Di Li, H. Haneda, and S. Awatsu, *J. Phys. Chem. B*, **107**: 6586 (2003).
282. Z. Kang, C. H. A. Tsang, N.-B. Wong, Z. Zhang, and S.-T. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**: 12090 (2007).
283. D. Schürch, A. Currao, S. Sarkar, G. Hodes, and G. Calzaferri, *J. Phys. Chem. B*, **106**: 12764 (2002).
284. N. Lakshminarasimhan, Eunyoung Bae, and Wonyong Choi, *J. Phys. Chem. C*, **111**: 15244 (2007).
285. Won-Il Kim, Dong Jin Suh, Tae-Jin Park, and In-Kwon Hong, *Topics Catal.*, **44**: 499 (2007).
286. T. Matsunaga, H. Yamaoka, S. Ohtani, Y. Harada, T. Fujii, and T. Ishikawa, *Appl. Catal. A*, **351**: 231 (2008).
287. S. Pavasupree, S. Ngamsinlapasathian, M. Nakajima, Y. Suzuki, and S. Yoshikawa, *J. Photochem. Photobiol. A*, **184**: 163 (2006).
288. Guohong Wang, *J. Mol. Catal. A*, **274**: 185 (2007).
289. Jiaguo Yu, Lijuan Zhang, Bei Cheng, and Yaorong Su, *J. Phys. Chem. C*, **111**: 10582 (2007).
290. P. Sampedro, G. Colon, and M. Fernandez-Garcia, *J. Photochem. Photobiol. A*, **199**: 136 (2008).
291. Jun Fang, Fang Wang, Kun Qian, Huizhi Bao, Zhiquan Jiang, and Weixin Huang, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 18150 (2008).
292. J. C. Yu, Lizhi Zhang, and Jiaguo Yu, *New J. Chem.*, **26**: 416 (2002).
293. M. Sathish and R. P. Viswanath, *Catal. Today*, **129**: 421 (2007).
294. Xin Zhang, Hui Yang, Feng Zhang, and Kwong-Yu Chan, *Mater. Lett.*, **61**: 2231 (2007).
295. N. Smirva, Y. Gnatyuk, A. Eremenko, G. Kolbasov, V. Vorobetz, I. Kolbasova, and O. Linyucheva, *Inter. J. Photoenergy*: 1 (2006).
296. M. M. Mohamed, W. A. Bayoumy, M. Khairy, and M. A. Mousa, *Microporous Mesoporous Mater.*, **109**: 445 (2008).
297. A. S. Deshpande, D. G. Shchukin, E. Ustivich, M. Antonietti, and R. A. Caruso, *Adv. Func. Mater.*, **15**: 239 (2005).
298. Shuai Yuan, Qiaorong Sheng, Jinlong Zhang, H. Yamashita, H. Dannong He, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **110**: 501 (2008).

299. Song-Taek Oh, Jae-Suk Choi, Han-Su Lee, Lianhai Lu, Heock-Hoi Kwon, In Kyu Song, Jae Jeong Kim, and Ho-In Lee, *J. Mol. Catal. A*, **267**: 112 (2007).
300. Lin Chen, Baodian Yao, Yong Cao, and Kangnian Fan, *J. Phys. Chem. C*, **111**: 11849 (2007).
301. Xiaoxing Fan, Tao Yu, Ying Wang, Jing Zheng, Ling Gao, Zhaosheng Li, Jinhua Ye, and Zhigang Zou, *Appl. Surf. Sci.*, **254**: 5191 (2008).
302. Jianhui Huang, Xinchun Wang, Yidong Hou, Xiufang Chen, Ling Wu, Xuxu Wang, and Xianzhi Fu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **110**: 543 (2008).
303. Lizhi Zhang and J. C. Yu, *Chem. Commun.*: 2078 (2003).
304. Xingdong Wang, D. R. G. Mitchell, K. Prince, A. J. Atanacio, and R. A. Caruso, *Chem. Mater.*, **20**: 3917 (2008).
305. Qianhong Shen, Hui Yang, Jiwei Gao, and Jiegeng Yang, *Mater. Lett.*, **61**: 4160 (2007).
306. А. В. Коржак, Н. И. Ермохина, А. Л. Строюк, В. И. Литвин, П. А. Манорик, В. Г. Ильин, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **2**, № 3: 863 (2004).
307. А. В. Коржак, Н. И. Ермохина, А. Л. Строюк, В. И. Литвин, В. К. Бухтияров, П. А. Манорик, В. Г. Ильин, *Теорет. эксперим. химия*, **41**, № 1: 24 (2005).
308. A. V. Korzhak, A. E. Raevskaya, A. L. Stroyuk, N. I. Yermokhina, V. I. Litvin, V. K. Bukhtiyarov, P. A. Manorik, and V. G. Ilyin, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, NATO Security through Science Series*: 587 (2007).
309. A. V. Korzhak, N. I. Ermokhina, A. L. Stroyuk, V. K. Bukhtiyarov, A. E. Raevskaya, V. I. Litvin, S. Ya. Kuchmiy, V. G. Ilyin, and P. A. Manorik, *J. Photochem. Photobiol. A*, **198**, No. 2–3: 126 (2008).
310. E. A. Kozlova, A. V. Vorontsov, *Appl. Catal. B*, **77**: 35 (2007).
311. Hong-Wen Wang, Hsiu-Chu Lin, Chien-Hung Kuo, Yue-Ling Cheng, and Yun-Chieh Yeh, *J. Phys. Chem. Solids*, **69**: 633 (2008).
312. T. Sreethawong, Y. Suzuki, and S. Yoshikawa, *Compt. Rend. Chimie*, **9**: 307 (2006).
313. Guohui Tian, Honggang Fu, Liqiang Jing, Baifu Xin, and Kai Pan, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 3083 (2008).
314. K. De Witte, S. Ribbens, V. Meynen, I. De Witte, L. Ruys, P. Cool, and E. F. Vansant, *Catal. Commun.*, **9**: 1787 (2008).
315. Yanhui Ao, Jingjing Xu, Degang Fu, and Chunwei Yuan, *J. Phys. Chem. Solids*, **69**: 2660 (2008).
316. Hyeok Choi, M. G. Antoniou, M. Pelaez, A. A. De La Cruz, J. A. Shoemaker, and D. D. Dionysiou, *Environ. Sci. Technol.*, **41**: 7530 (2007).
317. Q. Dai, L. Y. Shi, Y. G. Luo, J. L. Blin, D. J. Li, C. W. Yuan, and B. L. Su, *J. Photochem. Photobiol. A*, **148**: 295 (2002).
318. T. Van der Meulen, A. Mattson, and L. Österlund, *J. Catal.*, **251**: 131 (2007).
319. Taicheng An, Jikai Liu, Guiying Li, Shanqing Zhang, Huijun Zhao, Xiangying Zeng, Guoying Sheng, and Jiamo Fu, *Appl. Catal. A*, **350**: 237 (2008).
320. Xiaoxing Fan, Xinyi Chen, Shaopeng Zhu, Zhaosheng Li, Tao Yu, Jinhua Ye, and Zhigang Zou, *J. Mol. Catal. A*, **284**: 155 (2008).
321. Gao-Song Shao, Xue-Jun Zhang, and Zhong-Yong Yuan, *Appl. Catal. B*, **82**: 208 (2008).
322. Aiguo Kong, Jiang Li, Xin Yang, Hanming Ding, and Yongkui Shan, *J. Porous Mater.*, **16**: 9 (2009), DOI: 10.1007/s10934-007-9161-z.
323. M. Iwasaki, Y. Miyamoto, S. Ito, T. Furuzono, and W. Park, *J. Colloid Interface Sci.*, **326**: 537 (2008).
324. Hu Anmin, Li Ming, Chang Chengkang, and Mao Dali, *J. Mol. Catal. A*, **267**: 79 (2007).
325. P. Periyat, K. V. Baiju, P. Mukundan, P. K. Pillai, and K. G. K. Warriar, *Appl. Catal. A*, **349**: 13 (2008).

326. Y. Matsumoto, Y. Ishikawa, Y. Nishida, and S. Ii, *J. Phys. Chem. B*, **104**: 4204 (2000).
327. A. O. Ibhaddon, G. M. Greenway, Y. Yue, P. Falaras, and D. Tsoukleris, *Appl. Catal. B*, **84**: 351 (2008).
328. K. Ramanathan, D. Avnir, A. Modestov, and O. Lev, *Chem. Mater.*, **9**: 2533 (1997).
329. T. Sreethawong, S. Ngamsinlapasathian, Y. Suzuki, and S. Yoshikawa, *J. Mol. Catal. A*, **235**: 1 (2005).
330. Xinyi Chen, Tao Yu, Xiaoxing Fan, Haitao Zhang, Zhaosheng Li, Jinhua Ye, and Zhigang Zou, *Appl. Surface Sci.*, **253**: 8500 (2007).
331. Yu. Noda, Buyongjin Lee, K. Domen, and J. N. Kondo, *Chem. Mater.*, **20**: 5361 (2008).
332. R. Abe, K. Shihara, A. Tanaka, M. Hara, J. N. Kondo, and K. Domen, *Chem. Mater.*, **9**: 2179 (1997).
333. K. Izawa, T. Yamada, U. Unal, S. Ida, O. Altuntasoglu, N. Koinuma, and Y. Matsumoto, *J. Phys. Chem. B*, **110**: 4645 (2006).
334. Fen Xu, Peng Zhang, A. Navrotsky, Zhong-Yong Yuan, Tie-Zhen Ren, M. Halasa, and Bao-Lian Su, *Chem. Mater.*, **19**: 5680 (2007).
335. Jum Suk Jang, Chung-Jong Yu, Sun Hee Choi, Sang Min Ji, Eun Sun Kim, and Jae Sung Lee, *J. Catal.*, **254**: 144 (2008).
336. Wenzhong Wang, Wei Zhu, and Haolan Xu, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 16754 (2008).
337. Hongjun Zhu, A. Hagfeldt, and G. Boschloo, *J. Phys. Chem. C*, **111**: 17455 (2007).
338. I. A. Kartsonakis, P. Liatsi, I. Danilidis, D. Bouzarelou, and G. Kordas, *J. Phys. Chem. Solids*, **69**: 214 (2008).
339. Xuefeng Song and Lian Gao, *J. Phys. Chem. C*, **111**: 8180 (2007).
340. Ziwei Deng, Min Chen, Guangxin Gu, and Limin Wu, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 16 (2008).
341. A. Syoufian and K. Nakashima, *J. Colloid Interface Sci.*, **317**: 507 (2008).
342. Hong Rok Kim, Yujin Eom, Tai Gyu Lee, and Yong-Gun Shul, *Mater. Chem. Phys.*, **108**: 154 (2008).
343. Jiaguo Yu and Guohong Wang, *J. Phys. Chem. Solids*, **69**: 1147 (2008).
344. Yanhui Ao, Jingjing Xu, Degang Fu, and Chunwei Yuan, *Electrochem. Commun.*, **10**: 1812 (2008).
345. Yanhui Ao, Jingjing Xu, Degang Fu, and Chunwei Yuan, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **118**: 382 (2009).
346. Jiaguo Yu and Xiaoxiao Yu, *Environ. Sci. Technol.*, **42**: 4902 (2008).
347. Jiaguo Yu, Shengwei Liu, and Minghua Zhou, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 2050 (2008).
348. Guofeng Lin, Jianwei Zheng, and Rong Xu, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 7363 (2008).
349. Lin Zhou, Wenzhong Wang, Haolan Xu, and Songmei Sun, *Crystal Growth & Design*, **8**: 2595 (2008).
350. Yao Li, Xiaoyan He, and Minhua Cao, *Mater. Res. Bull.*, **43**: 3100 (2008).
351. Seung-Chul Lee, Chang-Woo Lee, S. C. Lee, and Jai-Sung Lee, *Mater. Lett.*, **62**: 564 (2008).
352. Hexing Li, Zhenfeng Bian, Jian Zhu, Dieqing Zhang, Guisheng Li, Yuning Huo, Hui Li, and Yunfeng Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**: 8406 (2007).
353. Shao-Wen Cao and Ying-Jie Zhu, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 6253 (2008).
354. Hai-Long Fei, Hui-Jing Zhou, Jin-Gui Wang, Ping-Chuan Sun, Da-Tong Ding, and Tie-Hong Chen, *Solid State Sci.*, **10**: 1276 (2008).
355. Liangzhun Yang, Longzhang Zhu, Chao Liu, Min Fang, Guohua Liu, and Xibin Yu, *Mater. Res. Bull.*, **43**: 806 (2008).
356. Xuzhuang Yang, Huaiyong Zhu, Jiangwen Liu, Xueping Gao, W. N. Martens,

- R. L. Frost, Yuenian Shen, and Zhangfu Yuan, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **112**: 32 (2008).
357. Shiding Miao, Zhimin Liu, Buxing Han, Jianling Zhang, Xin Yu, Jimin Du, and Zhenyu Sun, *J. Mater. Chem.*, **16**: 579 (2006).
358. J. Menesi, L. Körösi, E. Bazso, V. Zöllme, A. Richardt, and I. Dekany, *Chemosphere*, **70**: 538 (2008).
359. Song Liu, Jae-Hun Yang, and Jin-Ho Choi, *J. Photochem. Photobiol. A*, **179**: 75 (2006).
360. Gaoke Zhang, Xinmiao Ding, Yanjun Hu, Baibiao Huang, Xiaoyang Zhang, Xiaoyan Qin, Jin Zhou, and Junwei Xie, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 17994 (2008).
361. T. M. Salama, I. O. Ali, and M. M. Mohamed, *J. Mol. Catal. A*, **273**: 198 (2007).
362. Zhenshi Sun, Yingxu Chen, Qiang Ke, Ye Yang, and Jun Yuan, *J. Photochem. Photobiol. A*, **149**: 169 (2002).
363. G. K. Zhang, Xin M. Ding, Fang S. He, Xin Y. Yu, J. Zhou, Yan J. Hu, and Jun W. Xie, *Langmuir*, **24**: 1026 (2008).
364. Difang Zhao, Jie Zhou, and Ning Liu, *Mater. Character.*, **58**: 249 (2007).
365. S. Suarez, J. M. Coronado, R. Portela, J. C. Martin, M. Yates, P. Avila, and B. Sanchez, *Environ. Sci. Technol.*, **42**: 5892 (2008).
366. S. Anandan and M. Yoon, *J. Photochem. Photobiol. C*, **4**: 5 (2003).
367. M. Kitano, M. Matsuoka, M. Ueshima, and M. Anpo, *Appl. Catal. A*, **325**: 1 (2007).
368. N. Dubey, N. K. Labhsetwar, S. Devotta, and S. S. Rayalu, *Catal. Today*, **129**: 428 (2007).
369. G. Cosa, M. S. Galletero, L. Fernandez, F. Marquez, H. Garcia, J. C. Scaiano, *New J. Chem.*, **26**: 1448 (2002).
370. Jinlong Zhang, Yun Hu, M. Matsuoka, H. Yamashita, M. Minagawa, H. Hidaka, and M. Anpo, *J. Phys. Chem. B*, **105**: 8395 (2001).
371. H. Shankar, G. Rajasudha, A. Karthikeyan, V. Narayanan, and A. Stephen, *Nanotechnology*, **19**: 315711 (2008).
372. Shan Zheng and Lian Gao, *Mater. Chem. Phys.*, **78**: 512 (2002).
373. Shan Zheng, Lain Gao, Qinghong Zhang, and Jingkun Guo, *J. Mater. Chem.*, **10**: 723 (2000).
374. E. P. Reddy, Bo Sun, and P. G. Smirniotis, *J. Phys. Chem. B*, **108**: 17198 (2004).
375. N. Bouazza, M. A. Lillo-Rodenas, and A. Linares-Solano, *Appl. Catal. B*, **84**: 691 (2008).
376. K. De Witte, A. M. Busuioc, V. Meyen, M. Mertens, N. Bilba, G. Van Tendeloo, P. Cool, and E. F. Vansant, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **110**: 100 (2008).
377. M. V. Phanikrishna Sharma, V. Durga Kumari, and M. Subrahmanyam, *Chemosphere*, **73**: 1562 (2008).
378. W. Panpa, P. Sujaridworakun, and S. Jinawath, *Appl. Catal. B*, **80**: 271 (2008).
379. A. Neren Ökte and Ö. Yilmaz, *Appl. Catal. B*, **85**: 92 (2008).
380. J. K. Reddy, K. Lalitha, V. D. Kumari, and M. Subrahmanyam, *Catal. Lett.*, **121**: 131 (2008).
381. Shaohua Shen and Liejin Guo, *J. Solid State Chem.*, **179**: 2629 (2006).
382. Shaohua Shen and Liejin Guo, *Mater. Res. Bull.*, **43**: 437 (2008).
383. M. Sathish, B. Viswanathan, and R. P. Viswanath, *Inter. J. Hydrogen En.*, **31**: 891 (2006).
384. Su Young Ryu, J. Choi, W. Balcerski, Tai Kyu Lee, and M. R. Hoffmann, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**: 7476 (2007).
385. Su Young Ryu, W. Balcerski, T. K. Lee, and M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. C*, **111**: 18195 (2007).
386. T. Hirai, M. Nanba, and I. Komasaawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **268**: 394 (2003).
387. M. Sathish and R. P. Viswanath, *Catal. Today*, **129**: 421 (2007).
388. Y. V. Meteleva, F. Roessner, and G. F. Novikov, *J. Photochem. Photobiol. A*, **196**: 154 (2008).

389. L. Yuliati, T. Hamajima, T. Hattori, and H. Yoshida, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 7223 (2008).
390. Pengfei Ji, Jinlong Zhang, Feng Chen, and M. Anpo, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 17809 (2008).
391. Xiao Yi, Dang Liqin, An Lizhen, Bai Shiyong, and Lei Zhibin, *Chin. J. Catal.*, **29**: 31 (2008).
392. Xingwang Zhang, MInghua Zhou, and Lecheng Lei, *Carbon*, **43**: 1700 (2005).
393. C. A. Grimes, *J. Mater. Chem.*, **17**: 1451 (2007).
394. D. Guin, S. V. Manorama, J. N. Lavanya Latha, and S. Singh, *J. Phys. Chem. C*, **111**: 13393 (2007).
395. C.-H. Lin, C.-H. Lee, J.-H. Chao, C.-Y. Kuo, Y.-C. Cheng, W.-N. Huang, H.-W. Chang, Y.-M. Huang, and M.-K. Shih, *Catal. Lett.*, **98**: 61 (2004).
396. Haibin Li, Xuechen Duan, Guocong Liu, and Xiaoqi Liu, *J. Mater. Sci.*, **43**: 1669 (2008).
397. M. Qamar, C. R. Yoon, H. J. Oh, N. H. Lee, K. Park, D. H. Kim, K. S. Lee, W. J. Lee, and S. J. Kim, *Catal. Today*, **131**: 3 (2008).
398. L. L. Costa and A. G. S. Prado, *J. Photochem. Photobiol. A*, **201**: 45 (2009).
399. Yuxiang Yu and Dongsheng Xu, *Appl. Catal. B*, **73**: 166 (2007).
400. M. Grandcolas, A. Louvet, N. Keller, and V. Keller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**: 161 (2009).
401. Xiwang Zhang, Alan Jianhong Du, Peifung Lee, D. D. Sun, J. O. Leckie, *Appl. Catal. B*, **84**: 262 (2008).
402. Hui-Fang Zhuang, Chang-Jian Lin, Yue-Kun Lai, Lan Sun, and Jing Li, *Environ. Sci. Technol.*, **41**: 4735 (2007).
403. Guoge Zhang, Haitao Huang, Yihe Zhang, H. L. W. Chan, and Limin Zhou, *Electrochem. Commun.*, **9**: 2854 (2007).
404. Zhonghai Zhang, Yuan Yuan, Guoyue Shi, Yanju Fang, Linhong Liang, Hongchun Ding, and Litong Jin, *Environ. Sci. Technol.*, **41**: 6259 (2007).
405. Sanghyun Bae, Eunjung Shim, Jaekyung Yoon, and Hyunku Joo, *Solar En. Mater. & Solar Cells*, **92**: 402 (2008).
406. Xiaomeng Wu, Yunhan Ling, Jianteng Sun, Xin Zhi, and Zhaohui Huang, *Chem. Lett.*, **37**: 416 (2008).
407. Xie Quan, Xiuli Ruan, Huimin Zhao, Shuo Chen, and Yazhi Zhao, *Environ. Pollution*, **147**: 409 (2007).
408. Sanghyun Bae, Eunjung Shim, Jaekyung Yoon, and Hyunku Joo, *J. Power Sources*, **185**: 439 (2008).
409. N. K. Allam, K. Shankar, and C. A. Grimes, *J. Mater. Chem.*, **18**: 2341 (2008).
410. M. Paulose, G. K. Mor, O. K. Varghese, K. Shankar, and C. A. Grimes, *J. Photochem. Photobiol. A*, **178**: 8 (2006).
411. M. Zlamal, J. M. Macak, P. Schmuki, and J. Krysa, *Electrochem. Commun.*, **9**: 2822 (2007).
412. S. K. Mohapatra, K. S. Raja, V. K. Mahajan, and M. Misra, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 11007 (2008).
413. Y. S. Sohn, Y. R. Smith, M. Misra, and V. R. Subramanian, *Appl. Catal. B*, **84**: 372 (2008).
414. S. P. Albu, A. Ghicov, J. M. Macak, R. Hahn, and P. Schmuki, *Nano Lett.*, **7**: 1286 (2007).
415. Yafeng Guo, Xie Qian, Na Lu, Huimin Zhao, and Shuo Chen, *Environ. Sci. Technol.*, **41**: 4422 (2007).
416. Mi-Jeong Paek, Tae Woo Kim, and Seong-Ju Hwang, *J. Phys. Chem. Solids*, **69**: 1444 (2008).
417. B. Ohtani, S. Ikeda, H. Nakayama, and S. Nishimoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**: 5308 (2000).
418. Jin-Ho Choy, Hyun-Cheol Lee, Hyun Jung, and Seong-Ju Hwang, *J. Mater. Chem.*, **11**: 2232 (2001).

419. N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, and T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**: 5851 (2004).
420. O. C. Compton, E. C. Carroll, J. Y. Kim, D. S. Larsen, and F. E. Osterloh, *J. Phys. Chem. C*, **111**: 14589 (2007).
421. O. C. Compton, C. H. Mullet, S. Chiang, and F. E. Osterloh, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 6202 (2008).
422. K. Maeda, M. Eguchi, W. J. Youngblood, and T. E. Mallouk, *Chem. Mater.*, **20**: 6770 (2008).
423. Renzhi Ma, Y. Kobayashi, W. J. Youngblood, and T. E. Mallouk, *J. Mater. Chem.*, **18**: 5982 (2008).
424. L. Diamandescu, F. Vasiliu, D. Tarabasanu-Mihaila, M. Feder, A. M. Vlaicu, C. M. Teodorescu, D. Macovei, I. Enculescu, V. Parvulescu, and E. Vasile, *Mater. Chem. Phys.*, **112**: 146 (2008).
425. Jiefang Zhu, Feng Chen, Jinlong Zhang, Haijun Chen, and M. M. Anpo, *J. Photochem. Photobiol. A*, **180**: 196 (2006).
426. Jian Zhu, Jie Ren, Tuning Huo, Zhenfeng Bian, and Hexing Li, *J. Phys. Chem. C*, **111**: 18965 (2007).
427. A. Kumbhar and G. Chumanov, *J. Nanoparticle Res.*, **7**: 489 (2005).
428. C. Adan, A. Bahamonde, M. Fernandez-Garcia, and A. Martinez-Arias, *Appl. Catal. B*, **72**: 11 (2007).
429. Chuan-Yi Wang, C. Böttcher, D. W. Bahnemann, and J. K. Dohrmann, *J. Mater. Chem.*, **13**: 2322 (2003).
430. Xinyong Li, Po-Lock Yue, and C. Kutal, *New. J. Chem.*, **27**: 1264 (2003).
431. Chuan-Yi Wang, D. W. Bahnemann, and J. K. Dohrmann, *Chem. Commun.*: 1539 (2000).
432. T. A. Egerton, S. A. M. Kosa, and P. A. Christensen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**: 398 (2006).
433. C. Damm, *J. Photochem. Photobiol. A*, **181**: 297 (2006).
434. T. N. Ghorai, S. K. Biswas, and P. Pramanik, *Appl. Surface Sci.*, **254**: 7498 (2008).
435. Wen-Chi Hung, Yu-Chun Chen, Hsin Chu, and Ting-Ke Tseng, *Appl. Surf. Sci.*, **255**: 2205 (2008).
436. Wenjiao Wang, Jinlong Zhang, Feng Chen, Dannong He, and Masakazu Anpo, *J. Colloid Interface Sci.*, **323**: 182 (2008).
437. M. Bellardita, M. Addamo, A. Di Paola, and L. Palmisano, *Chem. Phys.*, **339**: 94 (2007).
438. Liqiang Jing, Baifu Xin, Fulong Yuan, Lianpeng Xue, Baiqi Wang, and Hong-gang Fu, *J. Phys. Chem. B*, **110**: 17860 (2006).
439. D. W. Bahnemann, S. N. Kholuiskaya, D. Dillert, A. I. Kulak, and A. I. Kokorin, *Appl. Catal. B*, **36**: 161 (2002).
440. F. Fresno, M. D. Hernandez-Alonzo, D. Tudela, J. M. Coronado, and J. Soria, *Appl. Catal. B*, **84**: 598 (2008).
441. F. Sayilkan, M. Asiltürk, P. Tatar, N. Kiraz, S. Sener, E. Arpac, and H. Sayilkan, *Mater. Res. Bull.*, **43**: 127 (2008).
442. Tianzhong Tong, Jinlong Zhang, Baozhu Tian, Feng Chen, Dannong He, M. Anpo, *J. Colloid Interface Sci.*, **315**: 382 (2007).
443. Misook Kang, Yu-Ri Ko, Min-Kyu Jeon, Sung-Chul Lee, Suk-Jin Choung, Jong-Yul Park, Sung Kim, and Suk-Ho Choi, *J. Photochem. Photobiol. A*, **173**: 128 (2005).
444. Jiaoxian Yu, Suwen Liu, Zhiliang Xiu, Weina Yu, and Guangjian Feng, *J. Alloys Comp.*, **461**: L17 (2008).
445. J. C. Colmenares, M. A. Aramendia, A. Marinas, J. M. Marinas, F. J. Urbano, *Appl. Catal. A*, **306**: 120 (2006).
446. Jingjing Xu, Yanhui Ao, Degang Fu, and Chunwei Yuan, *Colloids and Surfaces A*, **334**: 107 (2009).

447. Yuhong Zhang, Huaxing Zhang, Yongxi Xu, and Yanguang Wang, *J. Mater. Chem.*, **13**: 2261 (2003).
448. S. Rengaraj, S. Venkataraj, Jei-Won Yeon, Younghun Kim, X. Z. Li, and G. K. H. Pang, *Appl. Catal. B*, **77**: 157 (2007).
449. Wenyue Su, Jianxiong Chen, Ling Wu, Xincheng Wang, Xuxu Wang, Xianzhi Fu, *Appl. Catal. B*, **77**: 264 (2008).
450. J. Lukač, M. Klementova, P. Bezdička, S. Bakardjieva, J. Šubrt, L. Szatmary, Z. Bastl, and J. Jirkovsky, *Appl. Catal. B*, **74**: 83 (2007).
451. N. Venkatachalam, M. Palanichamy, B. Arabindoo, and V. Murugesan, *J. Mol. Catal. A*, **266**: 158 (2007).
452. A. Mattsson, M. Leideborg, K. Larsson, G. Westin, and L. Österlund, *J. Phys. Chem. B*, **110**: 1210 (2006).
453. K. V. Baiju, P. Shajesh, W. Wunderlich, P. Mukundan, S. Rajesh Kumar, and K. G. K. Warriar, *J. Mol. Catal. A*, **276**: 41 (2007).
454. Hua Tian, Junfeng Ma, Kang Li, and Jinjun Li, *Mater. Chem. Phys.*, **112**: 47 (2008).
455. N. Couselo, F. S. Garcia Einschlag, R. J. Candal, and M. Jobbagy, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 1094 (2008).
456. Xiaoqing Qiu, Guangshe Li, Xuefei Sun, Liping Li, and Xianzhi Fu, *Nanotechnology*, **19**: 215703 (2008).
457. T.-V. Nguyen and J. C. S. Wu, *Appl. Catal. A*, **335**: 112 (2008).
458. J. A. Navio, M. Macias, M. Garcia-Gomez, and M. A. Pradera, *Appl. Catal. B*, **82**: 225 (2008).
459. Yuqi Wu, Gongxuan Lu, and Shuben Li, *J. Photochem. Photobiol. A*, **181**: 263 (2006).
460. K. M. Parida and Nruparaj Sahu, *J. Molecul. Catal. A*, **287**: 151 (2008).
461. P. Du, A. Bueno-Lopez, M. Verbaas, A. R. Almeida, M. Makkee, J. A. Moulijn, and G. Mul, *J. Catal.*, **260**: 75 (2008).
462. Dong Hyun Kim, Duck-Kyun Choi, Sun-Jae Kim, and Kyun Sub Lee, *Catal. Commun.*, **9**: 654 (2008).
463. R. Vinu and G. Madras, *J. Mol. Catal. A*, **291**: 5 (2008).
464. Qi Xiao, Zhichun Si, Zhiming Yu, and Guanzhou Qiu, *J. Alloys Comp.*, **450**: 426 (2008).
465. Jinkai Zhou, M. Takeuchi, X. S. Zhao, A. K. Ray, and M. Anpo, *Catal. Lett.*, **106**: 67 (2006).
466. Jinkai Zhou, M. Takeuchi, A. K. Ray, M. Anpo, and X. S. Zhao, *J. Colloid Interface Sci.*, **311**: 497 (2007).
467. M. Takeuchi, H. Yamashita, M. Matsuoka, M. Anpo, T. Hirao, N. Itoh, and N. Iwamoto, *Catal. Lett.*, **67**: 135 (2000).
468. B. Neppolian, Hyun Seock Jie, Jae-Pyoung Ahn, Jong-Ku Park, and M. Anpo, *Chem. Lett.*, **33**: 1562 (2004).
469. Xingwang Zhang and Lecheng Lei, *Mater. Lett.*, **62**: 895 (2008).
470. J. O. Carneiro, V. Teixeira, A. Portinha, A. Magalhaes, P. Coutinho, C. J. Tavares, and R. Newton, *Mater. Sci. Eng. B*, **138**: 144 (2007).
471. Yin Zhao, Chunzhong Li, Xiuhong Liu, Feng Gu, H. L. Du, and Liyi Shi, *Appl. Catal. B*, **79**: 208 (2008).
472. S. Klosek and D. Raftery, *J. Phys. Chem. B*, **105**: 2815 (2001).
473. N. Venkatachalam, M. Palanichamy, B. Arabindoo, and V. Murugesan, *Catal. Commun.*, **8**: 1088 (2007).
474. N. Venkatachalam, M. Palanichamy, and V. Murugesan, *J. Mol. Catal. A*, **273**: 177 (2007).
475. J. F. Reber and M. Rusek, *J. Phys. Chem.*, **90**, No. 5: 824 (1986).
476. Б. И. Федосеев, Е. Н. Савинов, В. Н. Пармон, *Кинетика и катализ*, **28**, № 5: 1111 (1987).

477. Е. Н. Савинов, Ю. А. Груздков, В. Н. Пармон, *Хим. физика*, **7**, № 8: 1070 (1988).
478. А. И. Крюков, С. Я. Кучмий, А. В. Коржак, Н. Ф. Губа, С. В. Кулик, *Теорет. и эксперим. химия*, **29**, № 3: 270 (1993).
479. А. И. Крюков, С. Я. Кучмий, С. В. Кулик, А. В. Коржак, Н. Ф. Губа, *Теорет. и эксперим. химия*, **30**, № 4: 197 (1994).
480. А. И. Крюков, А. В. Коржак, С. В. Кулик, Н. Ф. Губа, С. Я. Кучмий, *Укр. хим. журн.* **60**, № 12: 833 (1994).
481. А. И. Крюков, С. Я. Кучмий, В. Д. Походенко, *Теорет. и эксперим. химия*, **33**, № 5: 306 (1997).
482. А. И. Крюков, С. Я. Кучмий, В. Д. Походенко, *Теорет. и эксперим. химия*, **36**, № 2: 69 (2000).
483. И. М. Кобаса, Г. П. Тарасенко, *Теорет. эксперим. химия*, **38**: 249 (2002).
484. Shaohua Shen, Liang Zhao, Zhaohui Zhou, and Liejin Guo, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 16148 (2008).
485. Zhaohui Li, Hui Dong, Yongfan Zhang, Tiaotiao Dong, Xuxu Wang, Junqian Li, and Xianzhi Fu, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 16046 (2008).
486. S. Yin, Y. Aita, M. Komatsu, and T. Sato, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**: 2735 (2006).
487. A. R. Gandhe and J. B. Fernandes, *J. Solid State Chem.*, **178**: 2953 (2005).
488. Jian-hua Xu, Wei-Lin Dai, Jingxia Li, Yong Cao, Hexing Li, Heyong He, and Kangnian Fan, *Catal. Commun.*, **9**: 146 (2008).
489. T. Matsumoto, N. Iyi, Y. Kaneko, K. Kitamura, S. Ishihara, Y. Takasu, and Y. Murakami, *Catal. Today*, **120**: 226 (2007).
490. Yuexiang Li, Chengfu Xie, Shaoqin Peng, Gongxuan Lu, and Shuben Li, *J. Mol. Catal. A*, **282**: 117 (2008).
491. Bifen Gao, Ying Ma, Yaan Cao, Wensheng Yang, and Jiannian Yao, *J. Phys. Chem. B*, **110**: 14391 (2007).
492. Hexing Li, Jingxia Li, and Yuning Huo, *J. Phys. Chem. B*, **110**: 1559 (2006).
493. Chang Houn Rhee, Sang Won Bae, and Jae Sung Lee, *Chem. Lett.*, **34**: 660 (2005).
494. N. Nakamura, T. Tanaka, and Y. Nakato, *J. Phys. Chem. B*, **108**: 10617 (2004).
495. S. Livraghi, M. R. Chierotti, E. Giamello, G. Magnacca, M. C. Paganini, G. Capelletti, and C. L. Bianchi, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 17244 (2008).
496. Hongqi Sun, Yuan Bai, Huijing Liu, Wanqin Jin, and Nanping Xu, *J. Photochem. Photobiol. A*, **201**: 15 (2009).
497. Hongqi Sun, Yuan Bai, Wanqin Jin, and Nanping Xu, *Solar En. Mater. & Solar Cells*, **92**: 76 (2008).
498. Danzhen Li, Hanjie Huang, Xu Chen, Zhixin Chen, Wenjuan Li, Dong Ye, and Xianzhi Fu, *J. Solid State Chem.*, **180**: 2630 (2007).
499. Ping Cheng, Changsheng Deng, Mingyuan Gu, and Xiaming Dai, *Mater. Chem. Phys.*, **107**: 77 (2008).
500. Jian Yuan, Mingxia Chen, Jianwei Shi, and Wenfeng Shanguang, *Inter. J. Hydrogen En.*, **31**: 1326 (2006).
501. R. Bacsa, J. Kiwi, T. Ohno, P. Albers, and V. Nadtchenko, *J. Phys. Chem. B*, **109**: 5994 (2005).
502. T. Sreethawong, S. Laehsalee, and S. Chavadej, *Inter. J. Hydrogen En.*, **33**: 5947 (2008).
503. Yanyan Wang, Guowei Zhou, Tianduo Li, Wenting Qiao, and Yanjing Li, *Catal. Commun.*, **10**: 412 (2009).
504. Daimei Chen, Dong Yang, Jiaqing Geng, Juhong Zhu, and Zhongyu Jiang, *Appl. Surf. Sci.*, **255**: 2879 (2008).
505. J. L. Gole, J. D. Stout, C. Burda, Yongbing Lou, and Xiaobo Chen, *J. Phys. Chem. B*, **108**: 1230 (2004).
506. T. C. Jagadale, S. R. Takale, R. S. Sonawane, H. M. Joshi, S. I. Patil, B. B. Kale, and S. B. Ogale, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 14595 (2008).

507. Jingjing Xu, Yanhui Ao, Degang Fu, and Chunwei Yuan, *J. Crystal Growth*, **310**: 4319 (2008).
508. Yixin Zhao, Xiaofeng Qiu, and C. Burda, *Chem. Mater.*, **20**: 2629 (2008).
509. T. Lopez-Luke, A. Wolcott, Li-ping Xu, Shaowei Chen, Zhenhai Wen, Jinghong Li, E. De La Rosa, and Jin Z. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 1282 (2008).
510. Qi Li, M. A. Page, B. J. Marinas, and Jian Ku Shang, *Environ. Sci. Technol.*, **42**: 6148 (2008).
511. T. Sano, N. Negishi, K. Koike, K. Takeuchi, and S. Matsuzawa, *J. Mater. Chem.*, **14**: 380 (2004).
512. L. K. Randeniya, A. B. Murphy, and I. C. Plumb, *J. Mater. Sci.*, **43**: 1389 (2008).
513. Jingjing Xu, Yanhui Ao, Degang Fu, and Chunwei Yuan, *Appl. Surf. Sci.*, **254**: 3033 (2008).
514. Jingjing Xu, Yanhui Ao, Degang Fu, and Chuwei Yuan, *J. Phys. Chem. Solids*, **69**: 2366 (2008).
515. Jin Kai Zhou, Lu Lv, Jianqiang Yu, Hong Liang Li, Pei-Zhi Guo, Hong Sun, and X. S. Zhao, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 5316 (2008).
516. Hsuan-Fu Yu, *J. Phys. Chem. Solids*, **68**: 600 (2007).
517. Li Lin, Wei Lin, Yuexiang Zhu, Biying Zhao, and Youchang Xie, *Chem. Lett.*, **34**: 284 (2005).
518. A. Zaleska, J. W. Sobczak, E. Grabowska, and J. Hupka, *Appl. Catal. B*, **78**: 92 (2008).
519. R. Khan, Sun Woo Kim, Tae-Jeong Kim, and Chang-Mo Nam, *Mater. Chem. Phys.*, **112**: 167 (2008).
520. Suil In, A. Orlov, R. Berg, F. Garcia, S. Pedrosa-Jimenez, M. S. Tikhov, D. S. Wright, and R. M. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**: 13790 (2007).
521. Huqun Wang, Zhimin Zhang, and Wenfu Chang, *Chem. Lett.*, **37**: 1156 (2008).
522. Ji-Guang Li, M. Ikeda, Chengchun Tang, Y. Moriyoshi, H. Hamanaka, and T. Ishigaki, *J. Phys. Chem. C*, **111**: 18018 (2007).
523. Baoshun Liu, Liping Wen, and Xiujian Zhao, *Solar En. Mater. & Solar Cells*, **92**: 1 (2008).
524. Hsiu-Fen Lin, Shih-Chieh Liao, and Sung-Wei Hung, *J. Photochem. Photobiol. A*, **174**: 82 (2005).
525. K. Nishijima, B. Ohtani, Xiaoli Yan, T. Kamai, T. Chiyoya, T. Tsubota, N. Murakami, and T. Ohno, *Chem. Phys.*, **339**: 64 (2007).
526. D. Mitoraj and H. Kisch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**: 9975 (2008).
527. L. H. Huang, C. Sun, and Y. L. Liu, *Appl. Surf. Sci.*, **253**: 7029 (2007).
528. Jiwei Zhang, Yan Wang, Zhensheng Jin, Zhishen Wu, and Zhijun Zhang, *Appl. Surf. Sci.*, **254**: 4462 (2008).
529. H. Tokudome and M. Miyauchi, *Chem. Lett.*, **33**: 1108 (2004).
530. Zheng Jiang, Fan Yang, Nianjun Luo, B. T. T. Chu, Deyin Sun, Huahong Shi, Tiancun Xiao, and P. P. Edwards, *Chem. Commun.*: 6372 (2008).
531. Jianqing Geng, Dong Yang, Juhong Zhu, Daimei Chen, and Zhongyi Jiang, *Mater. Res. Bull.*, **44**: 146 (2009).
532. Caixia Feng, Yan Wang, Zhensheng Jin, Jiwei Zhang, Shunli Zhang, Zhishen Wu, and Zhijun Zhang, *New J. Chem.*, **32**: 1038 (2008).
533. H. Ozaki, S. Iwamoto, and M. Inoue, *J. Phys. Chem. C*, **111**: 17061 (2007).
534. Songwang Yang and Lian Gao, *Mater. Res. Bull.*, **43**: 1872 (2008).
535. T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Suzuki, S. Moribe, and S. Tero-Kubota, *Appl. Catal. B*, **83**: 56 (2008).
536. Shu Yin, Bin Liu, Peilin Zhang, T. Morikawa, K. Yamanaka, and T. Sato, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 12425 (2008).
537. Liu Shouxin, Chen Xiaoyun, Chen Xi, *Chin. J. Catal.*, **27**: 697 (2006).
538. W. Balcerski, Su Young Ryu, and M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. C*, **111**: 15357 (2007).

539. H. Abe, T. Kimitani, and M. Naito, *J. Photochem. Photobiol. A*, **183**: 171 (2006).
540. T. Sano, E. Puzenat, C. Guillard, C. Geantet, and S. Matsuzawa, *J. Mol. Catal. A*, **284**: 127 (2008).
541. Xiaoye Hu, Tianci Zhang, Zhen Jin, Junxi Zhang, Wei Xu, Jian Yan, Jinping Zhang, Lide Zhang, and Yucheng Wu, *Mater. Lett.*, **62**: 4579 (2008).
542. Yan Su, Shuo Chen, Xie Quan, Huimin Zhao, and Yaobin Zhang, *Appl. Surf. Sci.*, **255**: 2167 (2008).
543. Guosheng Wu and Aicheng Chen, *J. Photochem. Photobiol. A*, **195**: 47 (2008).
544. Guosheng Wu, Jingpeng Wang, D. F. Thomas, and Aicheng Chen, *Langmuir*, **24**: 3503 (2008).
545. S. Yin, H. Yamaki, M. Komatsu, Q. Zhang, J. Wang, Q. Tang, F. Saito, and T. Sato, *J. Mater. Chem.*, **13**: 2996 (2003).
546. Hong Shen, Lan Mi, Peng Xu, Weidian Shen, and Pei-Nan Wang, *Appl. Surf. Sci.*, **253**: 7024 (2007).
547. Xiaoli Cui, Ming Ma, Wei Zhang, Yanchao Yang, and Zhuangjian Zhang, *Electrochem. Commun.*, **10**: 367 (2008).
548. Yu Huang, Wingkei Ho, Shuncheng Lee, Lizhi Zhang, Guisheng Li, and J. C. Yu, *Langmuir*, **24**: 3510 (2008).
549. Xingxue Wang, Sheng Meng, Xiali Zhang, Haitao Wang, Wei Zhong, and Qiangguo Du, *Chem. Phys. Lett.*, **444**: 292 (2007).
550. S. Y. Treschev, Po-Wen Chou, Yao-Hsuan Tseng, Jia-Bin Wang, E. V. Perevedentseva, and Chai-Liang Cheng, *Appl. Catal. B*, **79**: 8 (2008).
551. Qi Xiao, Jiang Zhang, Chong Xiao, Zhichun Si, and Xiaoke Tan, *Solar En.*, **82**: 706 (2008).
552. J. Li, N. Lu, X. Quan, S. Chen, and H. Zhao, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**: 3804 (2008).
553. S. K. Mohapatra, M. Misra, V. K. Mahajan, and K. S. Raja, *J. Phys. Chem. C*, **111**: 8677 (2007).
554. V. Gombac, L. De Rogatis, A. Gasparotto, G. Vicario, T. Montini, D. Barecca, G. Balducci, P. Fornasiero, E. Tondello, and M. Graziani, *Chem. Phys.*, **339**: 111 (2007).
555. De-En Gu, Bang-Chao Yang, and Yong-Da Hu, *Catal. Commun.*, **9**: 1472 (2008).
556. Xiangxin Yang, Chundi Cao, K. Hohn, L. Erickson, R. Maghirang, D. Hamal, and K. Klabunde, *J. Catal.*, **252**: 296 (2007).
557. Dong-Gen Huang, Shi-Jun Liao, Jun-Min Liu, Zhi Dang, and L. Petrik, *J. Photochem. Photobiol. A*, **184**: 282 (2006).
558. Jian-Hua Xu, Jingxia Li, Wei-Lin Dai, Yong Cao, Hexing Li, and Kangnian Fan, *Appl. Catal. B*, **79**: 72 (2008).
559. Xiangxin Yang, Chundi Cao, L. Erickson, K. Hohn, R. Maghirang, and K. Klabunde, *J. Catal.*, **260**: 128 (2008).
560. T. Tachikawa, S. Tojo, K. Kawai, M. Endo, M. Fujitsuka, T. Ohno, K. Nishijima, Z. Miyamoto, and T. Majima, *J. Phys. Chem. B*, **108**: 19299 (2004).
561. Fan Dong, Weirong Zhao, and Zhongbiao Wu, *Nanotechnology*, **19**: 365607 (2008).
562. Jingxia Li, Jianhua Xu, Wei-Lin Dai, Hexing Li, and Kangnian Fan, *Appl. Catal. B*, **82**: 233 (2008).
563. Yanfang Shen, Tianying Xiong, Tiefan Li, and Ke Yang, *Appl. Catal. B*, **83**: 177 (2008).
564. Xin Zhang and Qingquan Liu, *Mater. Lett.*, **62**: 2589 (2008).
565. Qincai Ling, Jianzhong Sun, Qiyun Zhou, Qian Zhao, and Hua Ren, *J. Photochem. Photobiol. A*, **200**: 141 (2008).
566. Suang Song, Jinjun Tu, Lejin Xu, Xing Xu, Zhiqiao He, Jinaping Qiu, Jianguo Ni, and Jianmeng Chen, *Chemosphere*, **73**: 1401 (2008).
567. D. B. Hamal and K. J. Klabunde, *J. Colloid Interface Sci.*, **311**: 514 (2007).
568. Hsuan-Fu Yu, Zhen-Wei Zhang, and Fa-Chun Hu, *J. Alloys Compounds*, **465**: 484

- (2008).
569. Lung-Chuan Chen, Yi-Jian Tu, Yu-Sheng Wang, Ruei-Sian Kan, and Chao-Ming Huang, *J. Photochem. Photobiol. A*, **199**: 170 (2008).
570. J. C. Tristao, F. Magalhaes, P. Corio, and M. T. C. Sansiviero, *J. Photochem. Photobiol. A*, **181**, 152 (2006).
571. K. Demeestere, J. Dewulf, T. Ohno, P. Herrera Salgado, and H. Van Langenhove, *Appl. Catal. B*, **61**: 140 (2005).
572. Hengbo Yin, Y. Wada, T. Kitamura, T. Sakata, H. Mori, and S. Yanagida, *Chem. Lett.*, **30**: 334 (2001).
573. J. L. Blackburn, D. C. Selmarten, and A. J. Nozik, *J. Phys. Chem. B*, **107**: 14154 (2003).
574. R. Vogel, P. Hoyer, and H. Weller, *J. Phys. Chem.*, **98**: 3183 (1994).
575. C. Nasr, S. Hotchandani, W. Y. Kim, R. H. Schmehl, and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B*, **101**: 7480 (1997).
576. Jin Sup Hong, Don Sung Choi, Man Gu Kang, Donghwan Kim, and Kang-Jin Kim, *J. Photochem. Photobiol. A*, **143**: 87 (2001).
577. Wen-Tao Sun, Tuan Yu, Hua-Yong Pan, Xian-Feng Gao, Qing Chen, and Lian-Mao Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**: 1124 (2008).
578. J. Nayak, S. N. Sahu, J. Kasuya, and S. Nozaki, *Appl. Surface Sci.*, **254**: 7215 (2008).
579. Wonjoo Lee, Sun Ki Min, V. Dhas, S. B. Ogale, and Sung-Hwan Han, *Electrochem. Commun.*, **11**: 103 (2009).
580. Y. Bessekhoud, D. Robert, and J. V. Weber, *J. Photochem. Photobiol. A*, **163**: 569 (2004).
581. Yao Jun Zhang, Wei Yan, Yan Pei Wu, and Zhen Huan Wang, *Mater. Lett.*, **62**: 3846 (2008).
582. Chanjuan Xing, Dengwei Jing, Maochang Liu, and Liejin Guo, *Mater. Res. Bull.*, **44**: 442 (2009).
583. L. M. Peter, K. G. Upul Wijayantha, D. Jason Riley, and J. P. Waggett, *J. Phys. Chem. B*, **107**: 8378 (2003).
584. R. S. Patil, C. D. Lokhande, R. S. Mane, T. P. Gujar, and Sung-Hwan Han, *J. Non-Cryst. Solids*, **353**: 1645 (2007).
585. H. Weller, *Adv. Mater.*, **5**, No. 2: 88 (1993).
586. M. Thomalla and H. Tributsch, *J. Phys. Chem. B*, **110**: 12167 (2006).
587. Y. Bessekhoud, N. Chaoui, M. Trzpit, N. Ghazzal, D. Robert, and J. V. Weber, *J. Photochem. Photobiol. A*, **183**: 218 (2006).
588. Jum Suk Jang, Hyun Gyu Kim, U. A. Joshi, Ji Wook Jang, Jae Sung Lee, *Inter. J. Hydrogen En.*, **33**: 5975 (2008).
589. Jum Suk Jang, Sun Hee Choi, Hyun Gyu Kim, and Jae Sung Lee, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 17200 (2008).
590. J. C. Kim, J. Choi, Y. B. Lee, J. H. Hong, J. I. Le, J. W. Yang, W. I. Lee, and N. H. Hur, *Chem. Commun.*: 5024 (2006).
591. D. Lawless, S. Kapoor, and D. Meisel, *J. Phys. Chem.*, **99**: 10329 (1995).
592. Yuh-Lang Lee, Bau-Ming Huang, and Huei-Ting Chien, *Chem. Mater.*, **20**: 6903 (2008).
593. T. Hirai, K. Suzuki, and I. Komasaawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **244**: 262 (2001).
594. L. M. Peter, D. Jason Riley, E. J. Tull, and K. G. Upul Wijayantha, *Chem. Commun.*: 1030 (2002).
595. Jihuai Wu, Jianming Lin, Shu Yin, and T. Sato, *J. Mater. Chem.*, **11**: 3343 (2001).
596. Xiaowang Liu, Qiyan Hu, Xiaojun Zhang, Zhen Fang, Qiang Wang, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 12728 (2008).
597. V. Stengl, S. Bakarjieva, N. Murafa, V. Houskova, and K. Lang, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **110**: 370 (2008).

598. A. Kumar and Kumar Jain, *J. Photochem. Photobiol. A*, **156**: 207 (2003).
599. P. A. Sant and P. V. Kamat, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**: 198 (2002).
600. J. C. Yu, Ling Wu, Jun Lin, Piushan Li, and Quan Li, *Chem. Commun.*: 1552 (2003).
601. J. S. Evans, K. W. Springer, and J. Z. Zhang, *J. Chem. Phys.*, **101**: 6222 (1994).
602. K. R. Gopidas, M. Bohorquez, and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, **94**: 6435 (1990).
603. S. Hotchandani and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, **96**: 6834 (1992).
604. Won-Wook So, Kwang-Je Kim, and Sang-Jin Moon, *Inter. J. Hydrogen En.*, **29**: 229 (2004).
605. Siguang Chen, M. Paulose, Chuanmin Ruan, G. K. Mor, O. K. Varghese, D. Kouzoudis, and C. A. Grimes, *J. Photochem. Photobiol. A*, **177**: 177 (2006).
606. J. A. Seabold, K. Shankar, R. H. T. Wilke, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes, and Kuyong-Shin Choi, *Chem. Mater.*, **20**: 5266 (2008).
607. Y. Shen, J. Bao, N. Dai, J. Wu, F. Gu, J. C. Tao, and J. C. Zhang, *Appl. Surf. Sci.*, **255**: 3908 (2009).
608. Zhe-Xue Lu, Zhi-Ling Zhang, Ming-Xi Zhang, Hai-Yan Xie, Zhi-Quan Tian, Ping Chen, Hua Huang, and Dai-Wen Pang, *J. Phys. Chem. B*, **109**: 22663 (2005).
609. Xin-Cheng Shen, Zhi-Ling Zhang, Bo Zhou, Jun Peng, Min Xie, Min Zhang, and Dai-Wen Pang, *Environ. Sci. Technol.*, **42**: 5049 (2008).
610. I. Robel, M. Kuno, and P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**: 4136 (2007).
611. Qing Shen, T. Sato, M. Hashimoto, Changchuan Chen, and T. Toyoda, *Thin Solid Films*, **499**: 299 (2006).
612. L. J. Diguna, Qing Shen, A. Sato, K. Katayama, T. Sawada, and T. Toyoda, *Mater. Sci. Eng. C*, **27**: 1514 (2007).
613. Qing Shen, K. Katayama, M. Yamaguchi, T. Sawada, and T. Toyoda, *Thin Solid Films*, **486**: 15 (2005).
614. Wingkei Ho and J. C. Yu, *J. Mol. Catal. A*, **247**: 268 (2006).
615. Congjun Wang, Kwan-Wook Kwon, M. L. Odlyzko, Bo Hyun Lee, and Moonsub Shim, *J. Phys. Chem. C*, **111**: 11734 (2007).
616. Haiqiang Wang, Zhongbiao Wu, Yue Liu, and Zhongyi Sheng, *J. Molecul. Catal.*, **287**: 176 (2008).
617. Nan Wang, Jing Li, Lihua Zhu, Ying Dong, and Heqing Tang, *J. Photochem. Photobiol. A*, **198**: 282 (2008).
618. Nan Wang, Li Hua Zhu, Jing Li, and He Qing Tang, *Chin. Chem. Lett.*, **18**: 1261 (2007).
619. M. M. Mohamed, I. Othman, and R. M. Mohamed, *J. Photochem. Photobiol. A*, **191**: 153 (2007).
620. D. L. Liao, C. A. Badour, and B. Q. Liao, *J. Photochem. Photobiol. A*, **194**: 11 (2008).
621. Da Chen, Hao Zhang, Song Hu, and Jinghong Li, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 117 (2008).
622. A. Abdel Aal, M. A. Barakat, and R. M. Mohamed, *Appl. Surf. Sci.*, **254**: 4577 (2008).
623. Cun Wang, Xinming Wang, Bo-Qing Xu, Jincai Zhao, Bixian Mai, Ping'an Peng, Guoying Sheng, and Jiamo Fu, *J. Photochem. Photobiol. A*, **168**: 47 (2004).
624. Haiyan Song, Hongfu Jiang, Xingqin Liu, and Guangyao Meng, *J. Photochem. Photobiol. A*, **181**: 421 (2006).
625. Dingning Ke, Huajun Liu, Tianyou Peng, Xun Liu, and Ke Dai, *Mater. Lett.*, **62**: 447 (2008).
626. X. Z. Li, F. B. Li, C. L. Yang, and W. K. Ge, *J. Photochem. Photobiol. A*, **141**: 209 (2001).
627. K. K. Akurati, A. Vital, J.-P. Delleman, K. Michalow, T. Graule, D. Ferri, and A. Baiker, *Appl. Catal. B*, **79**: 53 (2008).
628. Jia Hong Pan and Wan In Lee, *Chem. Mater.*, **18**: 847 (2006).

629. Xia Yang, Yonghui Wang, Leilei Xu, Xiaodan Yu, and Yihang Guo, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 11481 (2008).
630. D. Shchukin, S. Poznyak, A. Kulak, and P. Pichat, *J. Photochem. Photobiol. A*, **162**: 423 (2004).
631. V. Rodriguez-Gonzalez, A. Moreno-Rodriguez, M. May, F. Tzompantzi, and R. Gomez, *J. Photochem. Photobiol. A*, **193**: 266 (2008).
632. E. V. Skorb, L. I. Antonouskaya, N. A. Belyasova, D. G. Shchukin, H. Mōwald, and D. V. Sviridov, *Appl. Catal. B*, **84**: 94 (2008).
633. B. Neppolian, Qiliang Wang, H. Yamashita, and Heechul Choi, *Appl. Catal. A*, **333**: 264 (2007).
634. Zhenfeng Bian, Jian Zhu, Shaohua Wang, Yong Cao, Xufang Qian, and Hexing Li, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 6258 (2008).
635. E. Celik, A. Y. Yildiz, N. F. Ak Azem, M. Tanoglu, M. Toparli, O. F. Emrullahoglu, and I. Ozdemir, *Mater. Sci. Eng. B*, **129**: 193 (2006).
636. E. M. Seftel, E. Popovici, M. Mertens, E. A. Stefaniak, R. Van Grieken, P. Cool, and E. F. Vansant, *Appl. Catal. B*, **84**: 699 (2008).
637. Lung-Chuan Chen, Fu-Ren Tsai, Shih-Hao Fang, and Yi-Ching Ho, *Electrochim. Acta*, **54**: 1304 (2009).
638. A. A. Ismail, *Appl. Catal. B*, **85**: 33 (2008).
639. F. Galindo, R. Gomez, and M. Aguilar, *J. Mol. Catal. A*, **281**: 119 (2008).
640. Zhi-hao Yuan and Li-de Zhang, *J. Mater. Chem.*, **11**: 1265 (2001).
641. I. Bedja and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, **99**: 9182 (1995).
642. M. Penpolcharoen, R. Amal, and M. Brungs, *J. Nanoparticle Res.*, **3**: 289 (2001).
643. K. Nishijima, Y. Fujisawa, N. Murakami, T. Tsubota, and T. Ohno, *Appl. Catal. B*, **84**: 584 (2008).
644. Guangcan Xiao, Xinchun Wang, Danzhen Li, and Xianzhi Fu, *J. Photochem. Photobiol. A*, **193**: 213 (2008).
645. Byong-Taek Lee, Jae-Kil Han, A. K. Gain, Kap-Ho Lee, and F. Saito, *Mater. Lett.*, **60**: 2101 (2006).
646. Xiaodan Yu, Yingna Guo, Leilei Xu, Xia Yang, and Yihang Guo, *Colloids and Surfaces A*, **316**: 110 (2008).
647. S. Tawkaew, M. Chareonpanich, and S. Supothina, *Mater. Chem. Phys.*, **111**: 232 (2008).
648. Jum Suk Jang, Hyun Gyu Kim, V. R. Reddy, Sang Won Bae, Sang Min Ji, Jae Sung Lee, *J. Catal.*, **231**: 213 (2005).
649. Bifen Gao, Yong Joo Kim, A. K. Chakraborty, and Wan In Lee, *Appl. Catal. B*, **83**: 202 (2008).
650. R. Jothiramalingam and M. K. Wang, *J. Hazard. Mater.*, **147**: 562 (2007).
651. S. Watson, D. Beydoun, and R. Amal, *J. Photochem. Photobiol. A*, **148**: 303 (2002).
652. Jai Cho, F. S. Denes, and R. B. Timmons, *Chem. Mater.* **18**: 2989 (2006).
653. A. I. Martinez, D. R. Acosta, and G. Cedillo, *Thin Solid Films*, **490**: 118 (2005).
654. Di Li and H. Haneda, *J. Photochem. Photobiol. A*, **160**: 203 (2003).
655. N. K. I. Senevirathna, P. K. D. D. P. Pitigaka, and K. Tennakone, *J. Photochem. Photobiol. A*, **171**: 257 (2005).
656. Jialin Li, Li Liu, Ying Yu, Yiwen Tang, Huanlun Li, and Feipeng Du, *Electrochem. Commun.*, **6**: 940 (2004).
657. Chun Hu, Yongqing Lan, Jiuhui Qu, Xuexiang Hu, and Aimin Wang, *J. Phys. Chem. B*, **110**: 4066 (2006).
658. Yujing Zang and R. Farnood, *Appl. Catal. B*, **79**: 334 (2008).
659. D. Fitzmaurice, H. Frei, and J. Rabani, *J. Phys. Chem.*, **99**: 9176 (1995).
660. Hongtao Yu, Xie Quan, Shuo Chen, Huimin Zhao, and Yaobin Zhang, *J. Photochem. Photobiol. A*, **200**: 301 (2008).
661. Wendong Wang, P. Serp, P. Kalck, C. G. Silva, and J. L. Faria, *Mater. Res. Bull.*, **43**: 958 (2008).

662. Yongsong Luo, Jinping Liu, Xiaohong Xia, Xiaoqin Li, Tao Fang, Suqin Li, Qinfeng Ren, Jialin Li, and Zhijie Jia, *Mater. Lett.*, **61**: 2467 (2007).
663. C.-Y. Yen, Y. F. Lin, C. H. Hung, Y. H. Tseng, C. C. Ma, M. C. Chang, and H. Shao, *Nanotechnology*, **19**: 045604 (2008).
664. X. H. Xia, Z. J. Jia, Y. Yu, Y. Liang, Z. Wang, and L. L. Ma, *Carbon*, **45**: 717 (2007).
665. Bin Gao, Chuang Peng, G. Z. Chen, and G. Li Puma, *Appl. Catal. B*, **85**: 17 (2008).
666. Hui Wang, Hui Long Wang, Wen Feng Jiang, and Zhe Qi Li, *Water Res.*, **43**: 204 (2009).
667. Yuan Yao, Gonghu Li, S. Ciston, R. M. Lueptow, and K. A. Gray, *Environ. Sci. Technol.*, **42**: 4952 (2008).
668. Huaqiang Wu, Qianyu Wang, Youzhi Yao, Cheng Qian, Xiaojun Zhang, and Xianwen Wei, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 16779 (2008).
669. Tae Won Kim, Min Joo Lee, Wang Geun Shim, Jae Wook Lee, Tae Young Kim, Dae Haeng Lee, and Hee Moon, *J. Mater. Sci.*, **43**: 6486 (2008).
670. P. V. Kamat, I. Bedja, and S. Hotchandani, *J. Phys. Chem.*, **98**: 9137 (1994).
671. P. Brown and P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**: 8890 (2008).
672. K. A. Kathiravan, P. Sathish Kumar, R. Renganathan, and S. Anandan, *Colloids and Surfaces A*, **333**: 175 (2009).
673. V. Subramanian, E. Wolf, and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B*, **105**: 11439 (2001).
674. Y. Ikuma and H. Bessho, *Inter. J. Hydrogen En.*, **32**: 2689 (2007).
675. T. Miyao, Y. Suzuki, and S. Naito, *Catal. Lett.*, **66**: 197 (2000).
676. E. A. Kozlova, T. P. Korobkina, and A. V. Vorontsov, *Inter. J. Hydrogen En.*, **34**: 138 (2009).
677. B. Ohtani, K. Iwai, S. Nishimoto, and S. Sato, *J. Phys. Chem. B*, **101**: 3349 (1997).
678. Bo Sun, A. V. Vorontsov, and P. G. Smirniotis, *Langmuir*, **19**: 3151 (2003).
679. Zhichao Shan, Jianjun Wu, Fangfang Xu, Fu Qiang Huang, Hamming Ding, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 15423 (2008).
680. A. Dawson and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B*, **105**: 960 (2001).
681. V. Subramanian, E. E. Wolf, and P. V. Kamat, *Langmuir*, **19**: 469 (2003).
682. Yuanhui Zheng, Lirong Zheng, Yingying Zhan, Xingyu Lin, Qi Zheng, and Kemei Wei, *Inorg. Chem.*, **46**: 6980 (2007).
683. I. Lombardi, S. Marchionna, G. Zangari, and S. Pizzini, *Langmuir*, **23**: 12413 (2007).
684. L. Sheeney-Haj-Ichia, S. Pogorelova, Y. Gofer, and I. Willner, *Adv. Func. Mater.*, **14**: 416 (2004).
685. T. Lana-Villarreal, and R. Gomez, *Electrochem. Commun.*, **7**: 1218 (2005).
686. Y. Mizukoshi, Y. Makise, T. Shuto, Jinwei Hu, A. Tominaga, S. Shironita, and S. Tanabe, *Ultrason. Sonochem.*, **14**: 387 (2007).
687. Baozhu Tian, Jinlong Zhang, Tianzhong Tong, and Feng Chen, *Appl. Catal. B*, **79**: 394 (2008).
688. S. Senthilkumaar, K. Porkodi, R. Gomathi, A. Geetha Maheswari, and N. Manonmani, *Dyes and Pigments*, **69**: 22 (2006).
689. Z. Goren, I. Willner, A. J. Nelson, and A. J. Frank, *J. Phys. Chem.*, **94**: 3784 (1990).
690. S. Roy, T. Aarthi, M. S. Hegde, and G. Madras, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**: 5798 (2007).
691. S. Roy, M. S. Hegde, N. Ravishankar, and G. Madras, *J. Phys. Chem. C*, **111**: 8153 (2007).
692. L. Millard and M. Bowker, *J. Photochem. Photobiol. A*, **148**: 91 (2002).
693. L. S. Al-Mazroai, M. Bowker, P. Davies, A. Dickinson, J. Greaves, D. James, and L. Millard, *Catal. Today*, **122**: 46 (2007).
694. J. Araca, J. M. Doca-Rodriguez, J. A. Herrera Melian, E. Tello Rendon, and O.

- Gonzalez Diaz, *J. Photochem. Photobiol. A*, **174**: 7 (2005).
695. Bo Sun, P. G. Smirniotis, and P. Boolchand, *Langmuir*, **21**: 11397 (2005).
696. M. Moonsiri, P. Rangsunvigit, S. Chavadej, and E. Gulari, *Chem. Eng. J.*, **97**: 241 (2004).
697. J. M. Herrmann, *Topics Catal.*, **39**: 3 (2006).
698. A. V. Vorontsov, I. V. Stoyanova, D. V. Kozlov, V. I. Simagina, and E. N. Savinov, *J. Catal.*, **189**: 360 (2000).
699. Y. Ishibai, J. Sato, T. Nishikawa, and S. Miyagishi, *Appl. Catal. B*, **79**: 117 (2008).
700. Guopeng Wu, Tao Chen, Xu Zong, Hongjian Yan, Guijun Ma, Xiuli Wang, Qian Xu, Donge Wang, Zhibin Lei, and Can Li, *J. Catal.*, **253**: 225 (2008).
701. Zhaolin Liu, Bing Guo, Liang Hong, and Huixin Jiang, *J. Photochem. Photobiol. A*, **172**: 81 (2005).
702. Zeng Yi, Wu Wei, Soowohn Lee, and Gao Jianhua, *Catal. Commun.*, **8**: 906 (2007).
703. Shu Yin and T. Sato, *J. Photochem. Photobiol. A*, **169**: 89 (2005).
704. M. Alam Khan, M. Shaheer Akhtar, Seong Ihl Woo, and O-Bong Yang, *Catal. Commun.*, **10**: 1 (2008).
705. M. Srinivasan and T. White, *Environ. Sci. Technol.*, **41**: 4405 (2007).
706. P. S. S. Kumar, R. Sivakumar, S. Anandan, J. Madhavan, P. Maruthamuthu, and M. Ashokkumar, *Water Res.*, **42**: 4878 (2008).
707. A. Orlov, D. A. Jefferson, M. Tikhov, and R. M. Lambert, *Catal. Commun.*, **8**: 821 (2007).
708. T. Kiyonaga, T. Mitsui, M. Torikoshi, M. Takekawa, T. Soejima, and H. Tada, *J. Phys. Chem. B*, **110**: 10771 (2006).
709. Jinmao Chen, Yingping Zou, Yongfang Li, Xiaowen Zhou, Jingbo Zhang, Xueping Li, Xurui Xiao, and Yuan Lin, *Chem. Phys. Lett.*, **460**: 168 (2008).
710. K. K. Haldar, T. Sen, and A. Patra, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 11650 (2008).
711. Chung-Chieh Chang, Chung-Kwei Lin, Chih-Chieh Chan, Chao-Sheng Hsu, and Chin-Yi Chen, *Thin Solid Films*, **494**: 274 (2006).
712. Jinyu Zheng, Hua Yu, Xinjun Li, and Shanqing Zhang, *Appl. Surf. Sci.*, **254**: 1630 (2008).
713. Jiaguo Yu, Jianfeng Xiong, Bei Cheng, and Shengwei Liu, *Appl. Catal. B*, **60**: 211 (2005).
714. Guang Zhou and Jiancheng Deng, *Mater. Sci. Semicon. Proc.*, **10**: 90 (2007).
715. Yunyan Zhang and Jin Mu, *J. Colloid Interface Sci.*, **309**: 478 (2007).
716. Yuanhui Zheng, Chongqi Chen, Yingying Zhan, Xingyi Lin, Qi Zheng, Kemei Wei, and Jiefang Zhu, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 10773 (2008).
717. Nae-Lih Wu and Min-Shuei Lee, *Inter. J. Hydrogen En.*, **29**: 1601 (2004).
718. А. И. Крюков, С. Я. Кучмий, В. Д. Походенко, *Теорет. и эксперим. химия*, **30**, № 4: 175 (1994).
719. С. Я. Кучмий, А. В. Коржак, Н. Ф. Губа, С. В. Кулик, А. И. Крюков, *Теорет. и эксперим. химия*, **31**, № 6: 370 (1995).