

PACS numbers: 68.37.Lp, 81.07.Wx, 81.16.Pr, 81.65.Mq, 82.65.+r, 82.70.Dd, 82.80.Pv

Синтез, морфология и свойства ZnO/MgO катализаторов с контролируемым размером наночастиц оксида цинка

П. Е. Стрижак, О. З. Диденко, Г. Р. Космамбетова

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

Предложена методика приготовления твердофазных систем ZnO/MgO с контролируемым размером наночастиц ZnO путем нанесения их из коллоидного раствора на носитель. Показана возможность варьирования размера нанесенных частиц ZnO (3–7 нм) путем изменения условий их синтеза: концентрации реагентов, времени и температуры вызревания наночастиц в коллоидном растворе, pH реакционной смеси. Методами электронной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследована морфология композитов, содержащих наночастицы оксида цинка. Каталитические свойства твердофазных систем ZnO/MgO исследовали в реакции окисления монооксида углерода. Обнаружено, что при увеличении размера наночастиц ZnO наблюдается немонотонное изменение их каталитической активности. Наибольшей активностью обладают ZnO/MgO катализаторы, содержащие наночастицы оксида цинка со средним радиусом около 2,20 нм.

Запропоновано методику приготування твердофазних систем ZnO/MgO з контрольованим розміром наночастинок ZnO шляхом нанесення їх з коллоїдного розчину на носій. Показано можливість варіювання розміру нанесених частинок ZnO (3–7 нм) зміною умов їх синтези: концентрації реагентів, часу і температури визрівання наночастинок у коллоїдному розчині, pH реакційної суміші. Методами електронної спектроскопії та просвітної електронної мікроскопії (ПЕМ) досліджено морфологію композитів, що містять наночастинок оксиду цинку. Каталітичні властивості твердофазних систем ZnO/MgO досліджено в реакції окиснення монооксиду вуглецю. Виявлено, що при збільшенні розміру наночастинок ZnO спостерігається немонотонна зміна їх каталітичної активності. Найбільшу активність мають ZnO/MgO катализатори із вмістом наночастинок оксиду цинку, середній радіус яких становить приблизно 2,20 нм.

The procedure of preparation of ZnO/MgO solid-phase systems with the controllable size of ZnO nanoparticles by their deposition from colloidal solution

on carrier material is proposed. A possibility is demonstrated to govern the size of deposited ZnO nanoparticles from 3 nm to 7 nm varying the conditions of their synthesis (reagent concentrations, temperature and time of ageing in colloidal solution, pH value of reacting mixture). The morphology of ZnO nanoparticles containing composites is investigated by electron spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM). The catalytic properties of ZnO/MgO solid-phase systems are tested in CO oxidation reaction. As revealed, the increase in ZnO-nanoparticles' size leads to nonmonotonic change of their catalytic activity. The maximum activity is observed on ZnO/MgO catalysts containing ZnO particles with an average radius of about 2.20 nm.

Ключевые слова: ZnO, наночастицы, каталитические свойства, окисление CO.

(Получено 22 ноября 2007 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы ультрадисперсные частицы активных металлов и их оксидов являются предметом постоянного интереса ученых, занимающихся проблемами катализа [1–9]. Одним из необходимых условий высокой активности катализатора является большая удельная поверхность активного компонента в нем. Для выполнения этого условия чаще всего активное вещество наносят на пористый носитель. Большинство получаемых таким способом каталитических систем в гетерогенном катализе являются наносистемами, т.е. системами, содержащими наноразмерные частицы активного компонента. Интерес исследователей к объектам, один из параметров которых лежит в интервале до 100 нм, обусловлен проявлением специфических физических или химических свойств, не характерных для массивных тел такого же состава. В таких системах наблюдаются отклонения от законов, описывающих микро- и макроскопические объекты [4–7]. Проявление размерных эффектов в наночастицах характеризуется тем, что преобладают нерегулярные зависимости свойств (электронных, магнитных, оптических, термодинамических) от размера. С точки зрения термодинамики размер частицы можно рассматривать как эквивалент температуры. Это означает, что с наномасштабными частицами возможно осуществление реакций, не идущих с веществами в компактном состоянии. Таким образом, размер наночастиц выступает одной из переменных, определяющих состояние системы и ее реакционную способность.

Экспериментальное изучение проявлений размерных эффектов в гетерогенном катализе затруднено отсутствием методик синтеза объектов исследования — катализаторов постоянного химического состава с заданным размером наночастиц активного компонента. Традиционные методы приготовления катализаторов основаны на осаждении, смешении, и разложении солей металлов, в том числе, в

пористых носителях с высокой удельной поверхностью. Однако, при этом, наблюдается статистическое распределение частиц по размерам. Использование нанотехнологий открывает возможности создания катализаторов, свойства которых определяются не только их химической природой, но и в большой степени структурными и текстурными характеристиками.

Целью настоящей работы была разработка способа синтеза твердофазных систем на основе наночастиц оксида цинка контролируемого размера, нанесенных на оксид магния. Основанием для выбора оксида цинка в качестве объекта исследования послужило уникальное сочетание полупроводниковых и пьезоэлектрических свойств, которые могут стать основой для создания нового класса наноматериалов для широкого спектра новых приложений. Кроме того, оксид цинка применяется в гетерогенном катализе как активный компонент, носитель, структурный и текстурный модификатор катализаторов процессов органического синтеза, дегидрирования, каталитической очистки отходящих газов, получения и очистки водорода [10, 11]. Выбор оксида магния в качестве носителя наночастиц оксида цинка обусловлен несколькими причинами. Благодаря инертности во многих каталитических процессах оксид магния традиционно используется как носитель для катализаторов. С другой стороны, применение оксида магния в электронной спектроскопии диффузного отражения, как белого стандарта, обеспечивает возможность идентификации в видимой и УФ-областях света спектров, присутствующих только оксиду цинка [12].

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Твердофазные образцы ZnO/MgO готовили путем смешивания коллоидного раствора наночастиц оксида цинка и суспензии MgO в изопропиловом спирте. Объем аликвоты коллоидного раствора ZnO, вводимого в суспензию MgO, определялся из расчета 1% ZnO в готовой системе ZnO/MgO. Полученную смесь выдерживали 15 мин при температуре около 4°C и постоянном перемешивании, после чего ее фильтровали, промывали, высушивали до полного удаления растворителя и прокаливали при 350°C в течение 4 ч. Коллоидный раствор наночастиц ZnO получали в результате взаимодействия ацетата цинка и гидроксида натрия в изопропанольной среде в соответствии с методикой, описанной в работах [13, 14]. Для формирования наночастиц ZnO реакционную смесь ($[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O] = 5,7 \cdot 10^{-3}$ М и $[NaOH] = 1,14 \cdot 10^{-2}$ М) выдерживали в термостате 2,5 ч при температуре 60°C. Предварительно оксид магния прокаливали при температуре 500°C в течение 4 ч в потоке воздуха, а изопропиловый спирт сушили прокаленным оксидом кальция и дважды перегоняли, отбирая среднюю фракцию.

Исследование коллоидных растворов ZnO и нанесенных образцов ZnO/MgO проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа ПЭМ-125К и спектрофотометра Specord M-40. Размер наночастиц ZnO определяли по ПЭМ-фотографиям, а также по электронным спектрам поглощения коллоидного раствора ZnO и электронным спектрам диффузного отражения порошка ZnO/MgO. Образцы для получения ПЭМ-изображений готовили нанесением капли коллоидного раствора ZnO или суспензии порошка ZnO/MgO в изопропиловом спирте, на медную сеточку, покрытую тонкой углеродной пленкой, с последующим высушиванием на воздухе. Для построения гистограмм распределения частиц по размерам использовали выборку из 300–400 частиц ZnO на ПЭМ-фотографиях образцов.

Содержание оксида цинка в образце ZnO/MgO определяли титрометрическим методом [15]. Содержание нанесенного оксида цинка в образцах составило примерно 1%.

С помощью универсального иономера ЭВ-74 определяли pH растворов. Величину pH коллоидного раствора варьировали добавлением 0,1 М раствора уксусной кислоты в изопропиловом спирте.

Каталитическую активность порошковых систем ZnO/MgO изучали на модельной реакции окисления CO в установке проточного типа с хроматографическим определением продуктов реакции. Опыты проводили с использованием газовой смеси, содержащей 2% CO, 20% O₂ и 78% He. Скорость потока газовой смеси составляла 100 мл/мин.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные ПЭМ-изображения наночастиц ZnO из коллоидного раствора и синтезированного образца ZnO/MgO представлены на рис. 1. Из данных, приведенных на рис. 1, а, следует, что коллоидные наночастицы ZnO имеют практически сферическую форму, средний радиус которых ($\langle r_T \rangle$) составляет 2,0 нм, а среднеквадратическое отклонение $\sigma = 0,30$ нм. На ПЭМ-фотографии твердофазного образца ZnO/MgO (рис. 1, б) четко выражены крупные частицы MgO (20–100 нм), имеющие кубическую структуру, и наночастицы ZnO, распределенные на поверхности носителя. Значение среднего радиуса наночастиц ZnO составляет 2,2 нм ($\sigma = 0,32$ нм), т.е. после нанесения на MgO размер наночастиц ZnO изменяется незначительно (на 0,2 нм) по сравнению с размером наночастиц в коллоидном растворе. Известно, что наночастицы ZnO с диаметром не более 10 нм обладают специфическими свойствами, не характерными для массивного оксида цинка. В частности, в электронных спектрах наноразмерного ZnO наблюдается сдвиг края полосы поглощения в коротковолновую область. Такое изменение оптических свойств наночастиц оксида цинка обусловлено проявлением квантово-размерных эффектов [13,

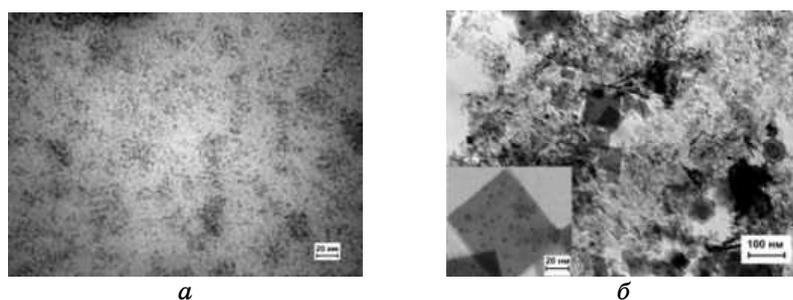


Рис. 1. ПЭМ-фотографии наночастиц ZnO: *a* — в коллоидном растворе; *б* — в твердофазном образце ZnO/MgO. Условия синтеза коллоидного раствора наночастиц ZnO: $[Zn(CH_3COO)_2] = 5,7 \cdot 10^{-3}$ М; $[NaOH] = 1,14 \cdot 10^{-2}$ М; температура вызревания $T_B = 60^\circ C$; время вызревания $t = 2,5$ ч.

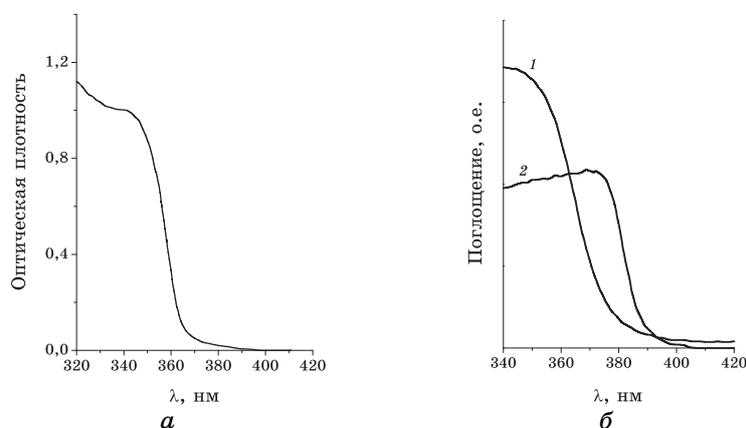


Рис. 2. *a* — электронный спектр поглощения коллоидного раствора наночастиц ZnO; *б* — электронные спектры диффузного отражения твердофазного образца ZnO/MgO (1) и 1%-го макрокристаллического ZnO/MgO (2). Условия синтеза наночастиц ZnO в коллоидном растворе такие же, как на рис. 1.

14, 16–20]. Исходя из данных ПЭМ, можно предположить, что для наночастиц ZnO в коллоидном растворе и твердофазном образце ZnO/MgO, размер которых не превышает 10 нм, также будут наблюдаться квантово-размерные эффекты. Данное предположение было проверено экспериментально исследованиями оптических свойств методом электронной спектроскопии поглощения коллоидного раствора и методом электронной спектроскопии диффузного отражения синтезированного порошка ZnO/MgO.

На рисунке 2 представлен электронный спектр поглощения коллоидного раствора ZnO (*a*) и спектр диффузного отражения порош-

кообразного образца ZnO/MgO (б). Спектры были многократно воспроизведены. Для сравнения на рис. 2, б также приведен электронный спектр диффузного отражения макрокристаллического ZnO. Для корректного сравнения спектров образец макрокристаллического ZnO был приготовлен путем смешивания порошка оксида цинка и носителя в изопропанолe с последующей обработкой, описанной выше при получении ZnO/MgO. Низкое содержание оксида цинка (около 1%) в избытке непоглощающего оксида магния позволяет минимизировать влияние поверхностного отражения на спектры диффузного отражения [21]. Как и предполагалось, электронные спектры коллоидного раствора наночастиц ZnO (см. рис. 2, а) и твердофазного образца ZnO/MgO (см. рис. 2, б) характеризуются наличием сдвига края полосы поглощения в коротковолновую область (около 364 нм и 378 нм, соответственно) относительно макрокристаллического ZnO, край полосы поглощения которого находится в области 388 нм и соответствует ширине запрещенной зоны 3,2 эВ при комнатной температуре [22]. Увеличение ширины запрещенной зоны для наночастиц оксида цинка, как следствие проявления квантово-размерных эффектов, указывает на то, что синтезированная твердофазная система ZnO/MgO, также как и исходный коллоидный раствор, являются квантоворазмерными.

Радиус наночастиц оксида цинка, оцененный по сдвигу края полосы поглощения в электронных спектрах с помощью уравнения модели эффективной массы [16–18], составил 2,43 нм в коллоидном растворе и 3,31 нм в порошке ZnO/MgO. Данные значения превышают размеры наночастиц ZnO, полученные по ПЭМ-изображениям. Для порошкового образца несоответствие данных, полученных обоими методами исследования, гораздо значительнее, чем в случае коллоидного раствора. Такой результат обусловлен некоторыми ограничениями, возникающими при использовании модели эффективной массы для расчета размера частиц [17, 18, 23]. С одной стороны, размер частиц зависит от выбора значений параметров модели, например, эффективных масс электрона и дырки. С другой стороны, на формирование спектра поглощения основное влияние оказывает распределение частиц по размерам в целом, а не отдельные наночастицы. Вклад в спектр поглощения от частиц разного размера неодинаков. Несмотря на преобладание частиц среднего размера, значительный вклад в спектр поглощения вносят более крупные частицы, количество которых невелико, однако их суммарный объем больше объема мелких частиц. Поэтому размер частиц, рассчитанный по модели эффективной массы, превышает значение размера наночастиц, полученное из анализа данных просвечивающей микроскопии. Для корректного расчета значений среднего размера наночастиц ZnO по электронным спектрам возникает необходимость нахождения функции распределения их по размерам.

Функцию распределения частиц ZnO $n(r)$ по размерам рассчитывали при условии, что наночастицы имеют сферическую форму, и коэффициент поглощения не зависит от их размера [24]:

$$n(r) \propto - \frac{\frac{dA}{dr}}{\frac{4}{3}\pi r^3},$$

где A — интенсивность оптического поглощения.

На рисунке 3 изображены графики функции распределения наночастиц ZnO по размерам в коллоидном растворе (а) и порошкообразном образце ZnO/MgO (б), рассчитанные по прямолинейному участку электронного спектра поглощения (кривые) и построенные по данным просвечивающей электронной микроскопии (гистограммы). Из данных, приведенных на рис. 3 следует, что средние значения радиуса наночастиц ZnO, рассчитанные по гистограммам ($\langle r_T \rangle$) и функциям распределения ($\langle r_s \rangle$) хорошо согласуются как для коллоидного раствора, так и порошка. Средние радиусы наночастиц оксида цинка в коллоидном растворе и порошке, рассчитанные по электронным спектрам (2,12 нм и 2,26 нм, соответственно), практически совпадают с аналогичными величинами, найденными по ПЭМ-фотографиям (2,0 нм и 2,2 нм, соответственно). Следует отметить, что распределения частиц по размерам, рассчитанные по

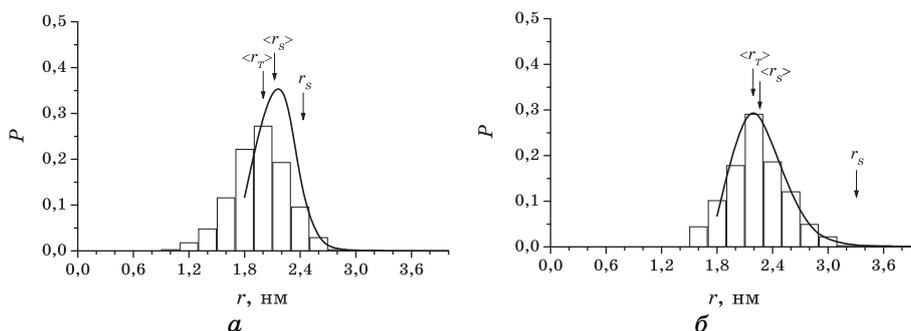


Рис. 3. Распределение наночастиц ZnO по размерам, полученное из анализа данных просвечивающей электронной микроскопии (гистограмма) и рассчитанное по электронным спектрам (сплошная линия): а — для коллоидного раствора; б — для твердофазного образца ZnO/MgO. Условия синтеза наночастиц ZnO в коллоидном растворе такие же, как на рис. 1. Условные обозначения: $\langle r_T \rangle$, $\langle r_s \rangle$ — среднее значение радиуса наночастиц ZnO, рассчитанное по данным ПЭМ и электронной спектроскопии, соответственно; r_s , нм — значение радиуса наночастиц ZnO, рассчитанное по краю полосы поглощения электронных спектров с помощью модели эффективной массы.

электронным спектрам имеют несколько меньший разброс, чем гистограммы соответствующих ПЭМ-изображений.

Среднеквадратическое отклонение размеров наночастиц относительно среднего (σ), найденное по электронному спектру поглощения коллоидного раствора, составляет 0,19 нм. В случае порошка ZnO/MgO распределение наночастиц ZnO, рассчитанное по электронному спектру диффузного отражения, практически совпадает с гистограммой (см. рис. 3, б), а $\sigma = 0,29$ нм. Анализ полученных данных свидетельствует о хорошем соответствии расчетов функции распределения наночастиц ZnO по размерам на основании электронного спектра поглощения и ПЭМ-фотографии, что согласуется с данными, приводимыми в литературе для коллоидного раствора

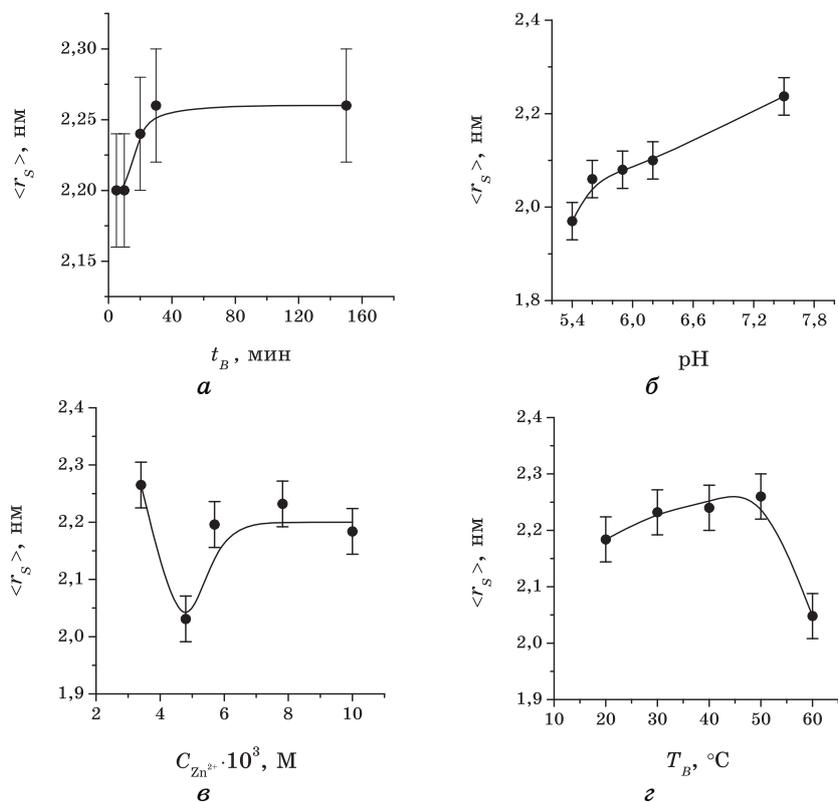


Рис. 4. Влияние условий синтеза наночастиц ZnO в коллоидном растворе на их размер в системе ZnO/MgO: *а* — времени вызревания, t_B ($[Zn(CH_3COO)_2] = 5,7 \cdot 10^{-3}$ М; $[NaOH] = 1,14 \cdot 10^{-2}$ М; $T_B = 60^\circ C$); *б* — pH реакционной смеси ($[Zn(CH_3COO)_2] = 5,7 \cdot 10^{-3}$ М; $[NaOH] = 1,14 \cdot 10^{-2}$ М; $T_B = 60^\circ C$; $t_B = 20$ мин); *в* — концентрации $Zn(CH_3COO)_2$ ($[ZnAc_2]:[NaOH] = 1:1,6$; $T_B = 60^\circ C$; $t_B = 10$ мин); *г* — температуры вызревания (T_B) ($[Zn(CH_3COO)_2] = 5,7 \cdot 10^{-3}$ М; $[NaOH] = 1,14 \cdot 10^{-2}$ М; $t_B = 15$ мин).

[24]. Таким образом, можно сделать вывод о корректности использования электронных спектров для определения значения среднего размера наночастиц оксида цинка и распределения их по размерам не только в коллоидном растворе, но и твердофазной системе ZnO/MgO.

Твердофазные системы ZnO/MgO с различным размером наночастиц оксида цинка были получены путем варьирования условий синтеза коллоидных наночастиц ZnO. Варьирование времени вызревания коллоидных частиц ZnO до их нанесения на MgO показало, что основной рост частиц происходит в первые 40 мин, по истечении которых размер нанесенных частиц не меняется (рис. 4, а). Величину pH коллоидного раствора изменяли добавлением разбавленной в изопропанол уксусной кислоты. Перед нанесением на носитель коллоидный раствор вызревал 20 мин. Увеличение pH сопровождается ростом нанесенных наночастиц ZnO (рис. 4, б). Зависимость размера наночастиц ZnO в порошкообразных образцах от концентрации ацетата цинка в коллоидном растворе имеет экстремальный характер. Минимальный размер наночастицы оксида цинка приобретают при концентрации ацетата цинка примерно $4,8 \cdot 10^{-3}$ М (рис. 4, в). При увеличении концентрации ацетата цинка в коллоидном растворе до $5,7 \cdot 10^{-3}$ М средний радиус наночастиц ZnO резко возрастает и при больших концентрациях практически не изменяется. Наибольшие частицы ZnO образуются при минимальной концентрации ацетата цинка ($3,4 \cdot 10^{-3}$ М). Это может быть вызвано тем, что данной концентрации ацетат-ионов недостаточно для стабилизации коллоидных наночастиц ZnO [13]. И после добавления основного оксида магния происходит «схлопывание» неустойчивых наночастиц ZnO. Скорее всего, аналогичный эффект наблюдается при низких температурах вызревания коллоидного раствора. На рисунке 4, г приведена зависимость среднего радиуса наночастиц ZnO в твердофазном образце от температуры вызревания коллоидного раствора в течение 15 мин. При температуре вызревания ниже 50°C не успевшие сформироваться в коллоидном растворе наночастицы ZnO резко увеличиваются при введении в реакционную смесь оксида магния. При температуре вызревания 60°C 15 мин достаточно для образования устойчивых наночастиц ZnO, которые сохраняют свой размер после нанесения их на MgO. Таким образом, варьируя условия синтеза, нами были получены твердофазные системы ZnO/MgO с разным размером наночастиц ZnO ($\langle r_s \rangle = 3-7$ нм).

Активность ZnO/MgO катализаторов изучали в реакции окисления CO. На рисунке 5 приведены температурные зависимости степени превращения CO на катализаторах, содержащих частицы оксида цинка разного размера. Как следует из представленных данных, на катализаторе с частицами ZnO, средний радиус которых равен 2,24 нм, реакция окисления CO начинается при температуре

260°C. Практически полная конверсия достигается при 480°C. На катализаторе, содержащем наночастицы ZnO со средним радиусом $\langle r_s \rangle = 2,03$ нм, начало реакции наблюдается при 320°C. Полное превращение происходит при 550°C. Для сравнения на рис. 5 приведена температурная зависимость конверсии CO на катализаторе, полученном смешением 1% макрокристаллического оксида цинка с носителем. Данный катализатор отличается сравнительно низкой активностью. Начало реакции окисления CO происходит при 320°C, однако дальнейшее повышение температуры не приводит к значительному увеличению степени превращения. При 550°C конверсия CO составляет лишь около 30%.

В качестве количественной характеристики активности катализатора была выбрана температура достижения 30% превращения CO. На рисунке 6 приведена зависимость температуры 30%-ной

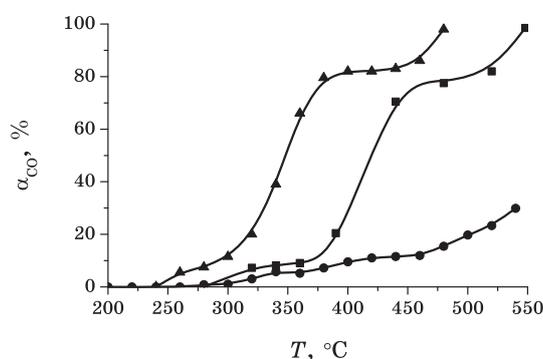


Рис. 5. Температурная зависимость конверсии CO на ZnO/MgO катализаторах, содержащих частицы оксида цинка с разным средним радиусом: ■ — $\langle r_s \rangle = 2,03$ нм; ● — 2,24 нм; ▲ — 1% ZnO^{bulk}/MgO.

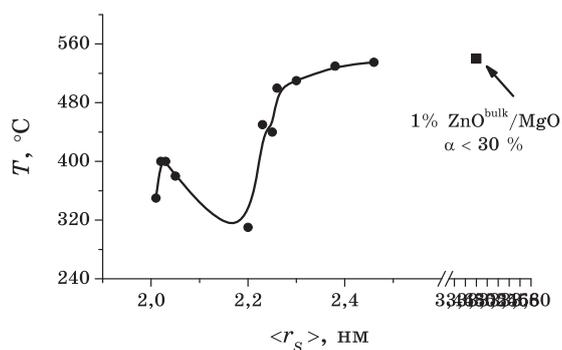


Рис. 6. Зависимость температуры 30%-ной конверсии CO на ZnO/MgO катализаторах от среднего радиуса частиц оксида цинка.

конверсии CO на ZnO/MgO катализаторах от размера наночастиц активного компонента. Данная зависимость имеет сложный характер. Из приведенных данных следует, что легче всего 30%-ное превращение CO достигается на катализаторе, содержащем наночастицы оксида цинка со средним радиусом 2,20 нм. Незначительное изменение размера наночастиц ZnO приводит к резкому повышению температуры, при которой конверсия CO составляет 30%.

Таким образом, обнаружено, что размер наночастиц оксида цинка существенно влияет на активность ZnO/MgO катализаторов в реакции окисления CO. При этом изменение размера наночастиц ZnO приводит к немонотонной зависимости активности ZnO/MgO катализаторов от размера наночастиц активного компонента, что может быть обусловлено влиянием квантоворазмерных эффектов на каталитические свойства наночастиц ZnO в реакции окисления CO. Наибольшей активностью обладают ZnO/MgO катализаторы, содержащие наночастицы оксида цинка со средним радиусом около 2,20 нм.

4. ВЫВОДЫ

Предложена методика приготовления катализаторов на основе наноразмерных частиц оксида цинка контролируемого размера, нанесенных на оксид магния. Путем варьирования условий синтеза коллоидных наночастиц ZnO (концентрации реагентов, pH, температуры и времени вызревания) получены твердофазные системы ZnO/MgO с различным размером наночастиц оксида цинка (3–7 нм). Обнаружена немонотонная зависимость каталитических свойств в реакции окисления CO от размера наночастиц активного компонента, обусловленная проявлением квантоворазмерных эффектов. Результаты проведенных исследований могут быть использованы при разработке катализаторов с функциональными характеристиками, зависящими от их морфологии.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке целевой комплексной программы фундаментальных научных исследований НАН Украины «Наноструктурные системы, наноматериалы, нанотехнологии» («Архитектура активных частиц нанофазных катализаторов редокс-превращений малых молекул (NO_x, CH₄, CO, H₂)»).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. К. Боресков, *Гетерогенный катализ* (Москва: Наука: 1988).
2. С. З. Рогинский, *Гетерогенный катализ: некоторые вопросы теории* (Москва: Наука: 1979).
3. В. И. Бухтияров, М. Г. Слинько, *Успехи химии*, **70**, № 2: 167 (2001).
4. Н. Ф. Уваров, В. В. Болдырев, *Успехи химии*, **70**, № 4: 307 (2001).

5. Г. Б. Сергеев, *Рос. хим. журнал*, **46**, № 5: 22 (2002).
6. Г. Б. Сергеев, *Успехи химии*, **70**, № 10: 915 (2001).
7. И. П. Суздаев, П. И. Суздаев, *Успехи химии*, **70**, № 3: 203 (2001).
8. А. Л. Бучаченко, *Успехи химии*, **72**, № 5: 419 (2003).
9. Т. И. Шабатина, Г. Б. Сергеев, *Успехи химии*, **72**, № 7: 643 (2003).
10. J. D. III Aiken and R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A*, **145**, No. 1–2: 1 (1999).
11. C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.*, **105**, No. 4: 1025 (2005).
12. Г. Кортюм, В. Браун, and Г. Герцог, *УФН*, **85**, № 2: 365 (1965).
13. D. W. Bahnemann, C. Kormann, and M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, **91**, No. 14: 3789 (1987).
14. D. W. Bahnemann, *Israel J. Chem.*, **33**: 115 (1993).
15. Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюнш, *Комплексные соединения в аналитической химии* (Москва: Мир: 1975).
16. L. Brus, *J. Phys. Chem.*, **90**, No. 12: 2555 (1986).
17. E. M. Wong, P. G. Hoertz, C. J. Liang, B.-M. Shi, G. J. Meyer, and P. C. Searson, *Langmuir*, **17**, No. 26: 8362 (2001).
18. E. M. Wong, J. E. Bonevich, and P. C. Searson, *J. Phys. Chem. B*, **120**, No. 40: 7770 (1998).
19. U. Koch, A. Fojtik, H. Weller, and A. Henglein, *Chem. Phys. Lett.*, **122**, No. 5: 507 (1985).
20. N. S. Pesika, Z. Hu, K. J. Stebe, and P. C. Searson, *J. Phys. Chem. B*, **106**, No. 28: 6985 (2002).
21. Г. Кортюм, В. Браун, Г. Герцог, *Успехи физ. наук*, **85**, № 2: 365 (1965).
22. *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник* (Ред. А. В. Новоселова) (Москва: Наука: 1979).
23. M. Wark, H. Kessler, and G. Schulz-Ekloff, *Micropor. Mater.*, **8**, No. 5–6: 241 (1997).
24. N. S. Pesika, K. J. Stebe, and P. C. Searson, *J. Phys. Chem. B*, **107**, No. 38: 10412 (2003).