

УДК 539.22 +541.145

## Исследование фотокаталитической активности наноконпозиций $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ , полученных золь-гель методом из неорганических солей

В. С. ГУРИН<sup>1</sup>, Н. М. БОБКОВА<sup>2</sup>, Е. Е. ТРУСОВА<sup>2</sup><sup>1</sup>НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, ул. Ленинградская, 14, Минск 220030 (Беларусь)

E-mail: gurin@bsu.by

<sup>2</sup>Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, Минск 220006 (Беларусь)

E-mail: trusovakaterina@mail.ru

(Поступила 06.03.13; после доработки 30.09.14)

### Аннотация

Из неорганических солей с различным соотношением  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  золь-гель методом приготовлены фотокаталитически активные наноконпозиции  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ . Согласно данным рентгенофазового анализа и оптической спектроскопии отражения, при содержании  $\text{CeO}_2$  5 мол. % и более образуются наночастицы с решеткой типа флюорита ( $\text{CeO}_2$ ), период которой уменьшается при внедрении титана. При низком содержании  $\text{CeO}_2$  (1 мол. %) формируются наночастицы  $\text{TiO}_2$  (анатаз), оптические свойства которых модифицированы в приповерхностной области. Полученные наноконпозиции обладают более высокой фотокаталитической активностью по сравнению с индивидуальными оксидами  $\text{TiO}_2$  и  $\text{CeO}_2$  и могут быть использованы для разработки систем фотокаталитической очистки.

**Ключевые слова:** фотокатализ, диоксид титана, диоксид церия, фазовый состав, наноконпозиции, спектры отражения

### ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана широко используется для фотокатализа, на его основе создаются разнообразные материалы для функциональных фотокатализаторов практического применения [1–3]. Интенсивно исследуются их физико-химические свойства с целью более глубокого понимания механизмов фотокаталитических процессов и повышения их эффективности [3–5]. Один из вариантов модификации  $\text{TiO}_2$ -фотокатализаторов – двойные оксидные системы, в которых вследствие допирования разными элементами изменяются свойства  $\text{TiO}_2$  либо образуются новые соединения с более эффективными фотокаталитическими свойствами [6–8]. В частности, двой-

ная оксидная система  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  интересна как в виде пленок, так и в виде порошкообразных композиций [9–20]. При допировании  $\text{TiO}_2$  диоксидом церия можно ожидать существенных изменений его фотокаталитической активности по ряду причин: 1) ионные радиусы  $\text{Ce}^{4+(3+)}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  существенно различаются, а область образования твердых растворов  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  ограничена; 2) и для церия и для титана степени окисления в двойной системе могут быть равными +3 и +4; 3) стехиометрия системы  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  переменна, что определяет особенности электронной структуры материала в зависимости от соотношения компонентов и способа ее формирования. Кроме того, оксиды титана и церия нетоксичны и доступны по стоимости для широкого при-

менения в качестве фотокатализаторов в системах очистки водных сред от органических загрязнений.

В большинстве случаев исследованные системы  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  можно рассматривать как диоксид титана разных кристаллических модификаций, допированный ионами церия, поскольку содержание церия обычно невелико. В двойных оксидных системах с большим содержанием церия могут образовываться цериевые титанаты [18, 21, 22]:  $\text{CeTiO}_5$ ,  $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ce}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ ,  $\text{CeTiO}_4$  и  $\text{CeTi}_2\text{O}_6$ . При допировании  $\text{TiO}_2$  церием и другими элементами активное излучение смещается в более длинноволновую область из-за уменьшения ширины запрещенной зоны полупроводника. Помимо образования новых фаз в фотокатализаторах  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  методом ЭПР установлено образование восстановленных форм  $\text{Ti}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  [23, 24], причем их появление в значительной степени зависит от условий синтеза. Кроме методов прямого спекания для получения материалов на основе двойной оксидной системы  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  используется золь-гель технология, которая позволяет понизить температуру их формирования. Например, соединение  $\text{CeTi}_2\text{O}_6$  (точнее, с установленной стехиометрией соединения  $\text{CeO}_{0,92}\text{Ti}_2\text{O}_{5,84}$ ) получено при  $700^\circ\text{C}$  с применением золь-гель синтеза вместо  $1300^\circ\text{C}$  при спекании [21].

Фотокаталитические свойства систем  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  изучались в работах [10–12]. Как установлено, фотокатализаторы сформированы в виде пленочных структур [9, 18] и порошкообразных наноконпозиций [10–12] и характеризуются более высокой эффективностью по сравнению с аналогичными материалами без добавки  $\text{CeO}_2$ . Та же картина наблюдается и в случае модификации  $\text{TiO}_2$  веществами разной химической природы. В работе [10] предложен синтез наночастиц на основе системы  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  золь-гель методом для фотокатализа с различным соотношением  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ . Фотокаталитическое разложение метилоранжа в суспензии  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  осуществляется эффективнее, чем в чистом  $\text{TiO}_2$  или  $\text{CeO}_2$ . Термически стабильные мезопористые катализаторы  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ , работающие в видимой световой области (молярное соотношение  $\text{Ce}/\text{Ti} = 0.05$ ), получены методом самоагрегации при стимулированном выпарива-

нии [11]. При введении высокодиспергированных частиц  $\text{CeO}_2$  в мезопористую титаноксидную основу может эффективно расширяться отклик  $\text{TiO}_2$  в видимой области и улучшаться термическая стабильность мезопористого  $\text{TiO}_2$ . Продукт, обожженный при  $500^\circ\text{C}$ , обладал суперфотокаталитическим действием в фотохимическом разложении метиленового синего под облучением видимым светом. Более сложные составы катализаторов изучены в работе [12]. К полученным золь-гель методом медно-титанового катализатора  $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$  добавляли 9 %  $\text{CeO}_2$  и получали образцы состава  $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$  с существенно большей площадью поверхности.

В целом, фотокаталитические свойства данной системы зависят от многих факторов, в том числе от природы исходных веществ и методики получения катализаторов. В настоящей работе предложена методика получения наноконпозитов системы  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  из неорганических солей, адаптированная из работы [19]; изучены изменения структуры наноконпозитов при разном содержании  $\text{CeO}_2$  и их влияние на фотокаталитическую активность в модельных реакциях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза наноконпозиций  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  использовались водно-спиртовые растворы неорганических солей нитрата церия (III) и хлорида титана (IV) в следующих молярных соотношениях (близкие составы использовались в работе [16] для получения пленок):  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 1 : 40 : 10$ ;  $\text{TiCl}_4/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 1 : 40 : 10$ . Выбор в качестве исходных реактивов  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  для синтеза из неорганических солей представляется простым и технологичным и не требует внесения дополнительных компонентов. При их гидролизе образуются летучие кислоты, которые не оставляют примесей в конечных продуктах. Спиртовые растворы этих веществ с небольшим количеством воды стабильны, и при их смешивании происходит медленный гидролиз.

Исходные растворы смешивались в различном соотношении и выпаривались. Термообработка полученных продуктов производилась на воздухе при температурах до  $500^\circ\text{C}$ .

Выбранный температурный диапазон (до 500 °С) обеспечивает кристаллизацию продуктов, а при  $T > 500$  °С размер частиц в системах возрастает и активность катализаторов обычно падает. Изучение свойств наноконпозиций CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> в широком интервале температур до 1500 °С, соответствующих образованию новых соединений при взаимодействии оксидов [21, 22], – предмет отдельной работы. Авторы [25, 26] отмечают перспективность использования этих соединений в качестве новых фотокатализаторов с повышенной эффективностью, в том числе, под действием излучения видимого спектра.

Рентгенографические исследования полученных порошкообразных композиций выполнены с помощью дифрактометра ДРОН-3 с использованием CoK<sub>α</sub>- либо CuK<sub>α</sub>-излучений с никелевым фильтром. Спектры отражения снимались на спектрофотометре МС 122 в диапазоне длин волн 300–800 нм.

Фотокаталитическую активность образцов исследовали следующим образом: образцы помещали в водный раствор красителя метиленового фиолетового (1 мг/л, рН 7) или метилоранжа (5 мг/л, рН 2, HCl) по 50 мг катализатора в 5 мл раствора (при сравнении с аналогичными растворами без катализатора).

Облучение производилось полным спектром УФ-лампы ДРТ-500 (основная линия  $\lambda = 365$  нм) на расстоянии примерно 10 см, при этом интенсивность излучения в плоскости составляла 0.05 Дж/см<sup>2</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Исследование фазового состава и оптических характеристик

В табл. 1 представлены характеристики полученных золь-гель композиций, включающих серии образцов с различным соотношением CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, термообработанных при 400–500 °С. Результаты рентгенографического исследования показывают (рис. 1), что в зависимости от условий образуются либо фазы TiO<sub>2</sub> (анатаз) (JCPDS 21-1272), либо обычная кубическая фаза CeO<sub>2</sub> (JCPDS 43-1002), а в ряде случаев продукты рентгеноаморфны. В серии 1 (см. рис. 1) исследованы материалы, полученные в широком интервале соотношений CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. Помимо очевидных крайних точек 0/100 и 100/0 (TiO<sub>2</sub> и CeO<sub>2</sub> соответственно) идентифицируется единственная фаза – CeO<sub>2</sub>, даже в случае преобладания диоксида титана в составе растворов

ТАБЛИЦА 1

Характеристики исследуемых композиций CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>

Соотношение CeO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	Температура термообработки, °С	Фазовый состав, JCPDS	Параметры решетки $a, b(\text{TiO}_2)$ , $a(\text{CeO}_2)$ , Å	
			наноконпозитов (размер частиц)	кристаллических веществ
<i>Серия 1</i>				
0/100	500	TiO <sub>2</sub> анатаз 21-1272	$a = 3.7803$ $b = 9.5098$ (18 нм)	$a = 3.7840$ $b = 9.5140$
25/75	500	CeO <sub>2</sub> 43-1002	$a = 5.4102$ (11 нм)	$a = 5.4110$
50/50	500	То же	$a = 5.4085$ (7 нм)	$a = 5.4110$
75/25	500	« «	$a = 5.4116$ (7 нм)	$a = 5.4110$
100/0	500	« «	$a = 5.4112$ (10 нм)	$a = 5.4110$
<i>Серия 2</i>				
0/100	400	TiO <sub>2</sub> анатаз 21-1272	–	–
1/99	400	То же	–	–
5/95	400	CeO <sub>2</sub> 43-1002	–	–
10/90	400	Рентгеноаморфный	–	–
25/75	400	«	–	–
50/50	400	«	–	–

Примечание. Прочерк – не определено.

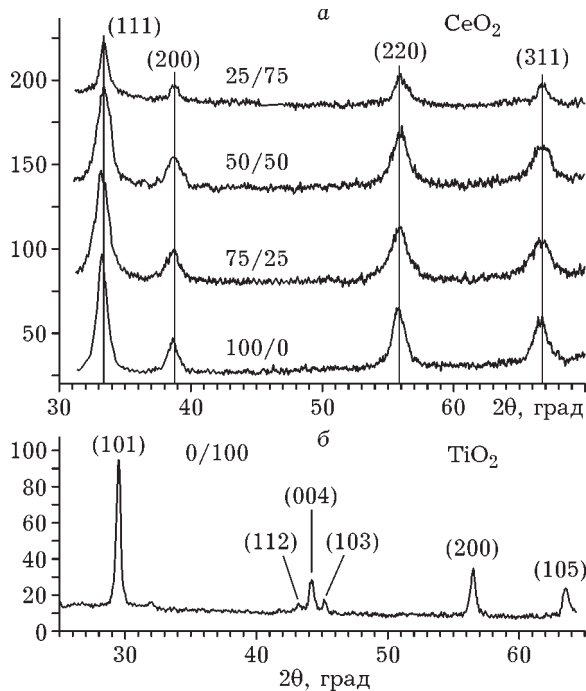


Рис. 1. Рентгенограммы композиций  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  (серия 1) при разных соотношениях  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  (а) и  $\text{TiO}_2$  (б).  $\text{CoK}_\alpha$ -излучение.

( $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2 = 25 : 75$ ). Это свидетельствует о том, что диоксид церия легче кристаллизуется при указанной температуре в композиции, а диоксид титана остается в аморфном состоянии, хотя  $\text{TiO}_2$  без диоксида церия образует фазу анатаза при тех же условиях. Следует отметить, что положение рефлексов  $\text{CeO}_2$  на серии рентгенограмм (см. рис. 1) незначительно изменяется, но отнесение к соответствующим отражениям этой фазы  $\text{CeO}_2$  справедливо для всей серии, за исключением индивидуального  $\text{TiO}_2$ . С увеличением количества  $\text{TiO}_2$  положение рефлексов незначительно смещается в сторону больших углов. Возможно, это связано с тем, что параметр кристаллической решетки  $\text{CeO}_2$  (см. табл. 1) снижается из-за частичного замещения ионов церия на ионы титана, радиус которых существенно меньше. При этом кристаллическая решетка  $\text{CeO}_2$  сохраняется даже при общем содержании  $\text{TiO}_2$  до 75 мол. %. По-видимому, ионы титана только частично задействованы в замещении ионов церия, так как даже при соотношении  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2 = 25 : 75$  кристаллическая решетка  $\text{CeO}_2$  уже не может сохраниться. Следовательно, основная масса диоксида титана остается в аморф-

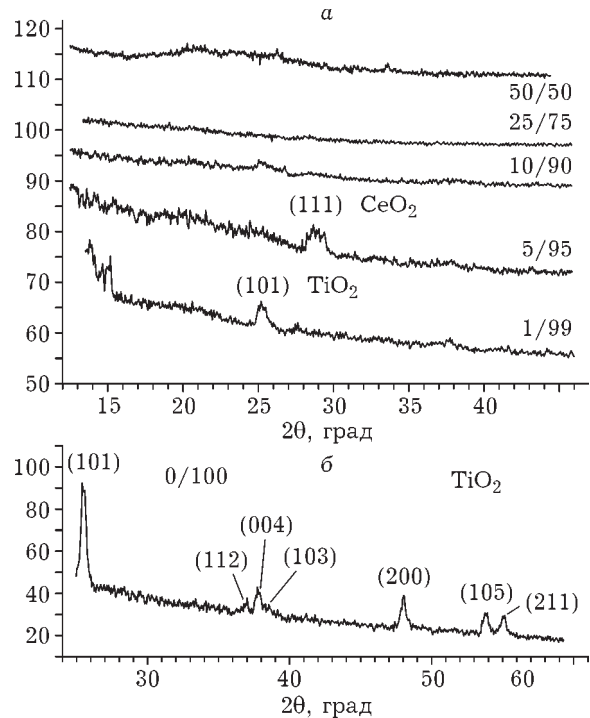


Рис. 2. Рентгенограммы композиций  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  (серия 2) при разных соотношениях  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  (а) и  $\text{TiO}_2$  (б).  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение.

ном состоянии, контактируя с частицами диоксида церия, и только небольшое количество атомов титана влияет на уменьшение параметра кристаллической решетки  $\text{CeO}_2$  (дать точную оценку пока невозможно).

Кроме того, с увеличением содержания  $\text{TiO}_2$  незначительно возрастает ширина рефлексов (см. табл. 1) и снижается их интенсивность. Последнее, при учете однотипных условий рентгенографической съемки, соответствует уменьшению содержания диоксида церия, а уширение связано с тем, что размер частиц, образующих композит, уменьшается. В табл. 1 также приведены данные по размеру частиц, определенные по формуле Шеррера. Наличие диоксида титана затрудняет процесс кристаллизации  $\text{CeO}_2$ , в то время как индивидуальные оксиды состоят из частиц с размером примерно 10 нм (см. рис. 1, табл. 1). При температурах выше  $1400^\circ\text{C}$  в системе  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  образуются другие соединения [18, 19], и свойства таких материалов могут существенно отличаться от рассматриваемых композиций, структура которых формируется из индивидуальных оксидов церия и титана. В тонком поверхностном

слое в исследуемых образцах можно допустить формирование новых фаз двойных оксидов, но тонкий слой не проявляется в представленном рентгенографическом исследовании.

В серии 2 (рис. 2) исследованы материалы, полученные после термообработки при более низкой температуре ( $400\text{ }^\circ\text{C}$ ), включая образцы с меньшим содержанием  $\text{CeO}_2$ . В этих условиях  $\text{TiO}_2$  эффективно кристаллизуется только в случае индивидуального диоксида титана. Можно идентифицировать формирование фазы анатаза (см. рис. 2, б), аналогично рассмотренным выше данным для термообработки при  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . В случае смешанных композитов в интервале  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2 = (10 : 90) - (50 : 50)$  образцы остаются рентгеноаморфными, хотя и отмечается формирование фаз, точный состав которых трудно идентифицировать. При соотношении  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2 = 5 : 95$  начинает формироваться фаза  $\text{CeO}_2$ , судя по одному главному рефлексу, но при  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2 = 1 : 99$  образуется анатаз  $\text{TiO}_2$ . Размеры частиц, которые можно оценить из рентгенограмм этой серии, меньше таковых для серии 1, но эти оценки менее точны из-за низкой интенсивности максимумов и не приводятся в численном выражении.

Исследуемые порошкообразные композиции не относятся к прозрачным оптическим материалам, поэтому измерить поглощаемый ими свет на основании данных спектроскопии пропускания (поглощения) проблематично. В то же время определенную информацию об оптических свойствах композиций содержат спектры отражения, вид которых в существенной мере зависит от полупроводниковых свойств материала: ширины запрещенной зоны, вкладов примесных и дефектных состояний кристаллических решеток.

Спектральные характеристики материалов определяют возможность преобразования световой энергии в процессе ФК. Полученные композиции заметно отличаются по спектральным характеристикам отражения в зависимости от соотношения  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ . На рис. 3 представлены спектры отражения двух серий композиций  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  для ряда различных соотношений  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ , которые исследовались для количественной оценки взаимодействия света с образцами. Видно, что все спектры образцов серии 1 имеют характерную

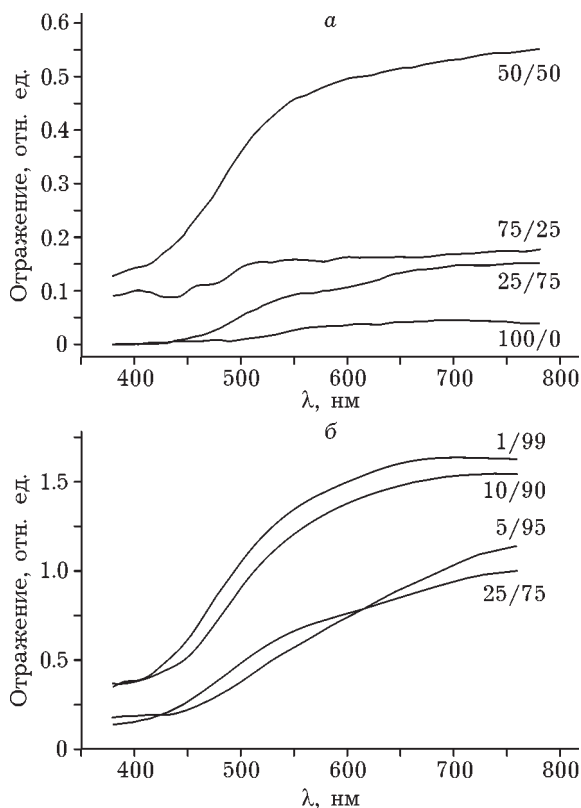


Рис. 3. Спектры отражения серий 1 (а) и 2 (б) композиций  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  при разных соотношениях  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ .

форму с заметным подъемом при  $450\text{--}500\text{ нм}$ , и только для образца с  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2 = 25 : 75$  наблюдается подъем по всей видимой области спектра. Другой образец,  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2 = 50 : 50$ , существенно выделяется по общему объему величины отражения и характеризуется наиболее резким подъемом в начале видимой области. Судя по форме спектров отражения, образцы отличаются избирательным отражением (и поглощением) в пределах видимой области и несколько различаются количественно по этим характеристикам, хотя по цвету (визуально) они практически одинаковы. Максимальное изменение отражения в области  $450\text{--}500\text{ нм}$  можно связать с положением ширины запрещенной зоны  $E_g$  полупроводника ( $\text{CeO}_2$ , согласно данным рентгенофазового анализа): имеющиеся в его составе примеси титана существенно влияют на величину  $E_g$ .

Для серии 2 все спектры, кроме спектра образца, не содержащего церия (белого цвета), подобны. В интервале до  $600\text{--}700\text{ нм}$  от-

ражение значительно возрастает, а для образца без  $\text{CeO}_2$  кривая отражения находится практически на одном уровне и максимум в области 400–450 нм близок к краю собственного поглощения диоксида титана.

Таким образом, по сравнению с индивидуальными оксидами у нанокompозитов  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  изменяются структурные характеристики и оптические свойства, что может влиять на их фотокаталитическую активность.

#### Исследование фотокаталитической активности композиций $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$

Функционирование исследуемых композиций в качестве фотокатализаторов изучалось по реакции окисления органических красителей в водной среде. При этом краситель вы-

ступает как модельный компонент органических загрязнений, а определение его количества в растворе с помощью оптического метода позволяет контролировать процесс.

На рис. 4 показаны экспериментальные кривые изменения оптической плотности OD суспензий с композициями  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  для окисления метиленового фиолетового (МФ) (рН 7) и метилоранжа (МО) (рН 2). При облучении всего ряда исследуемых композиций существенно уменьшаются значения OD. Это характерно для любого фотокатализатора, в том числе и для индивидуального  $\text{TiO}_2$ . Данные измерений OD облученных растворов получены с учетом вычитания эффекта ее уменьшения при тех же условиях облучения без фотокатализатора.

Для индивидуального  $\text{TiO}_2$  оптическая плотность уменьшается в обоих случаях (МФ и МО), но гораздо слабее по сравнению с композициями  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ . В случае индивидуального  $\text{CeO}_2$  процесс идет еще медленнее и практически не отличается от собственной деградации красителя в растворе при УФ-облучении в контрольных растворах (кривые не приведены). Однако для двойной системы  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  скорость окисления красителя заметно выше. Видно (см. рис. 4, а), что лучшие результаты характерны для соотношения  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2 = 25 : 75$ , а в эксперименте с деградацией МО (см. рис. 4, б) выделяется образец с содержанием  $\text{CeO}_2$  1%. Следовательно, для разработки фотокатализаторов композиции с небольшим количеством  $\text{CeO}_2$  более перспективны. Фазовый состав композиций с 1%  $\text{CeO}_2$  соответствует анатазу ( $\text{TiO}_2$ ), а его эффективное функционирование в качестве фотокатализатора может быть обусловлено состоянием примесных атомов (ионов) церия. По-видимому, оно влияет на изменение поверхностных свойств наночастиц диоксида титана, способствуя разделению фотогенерированных носителей заряда. При незначительном количестве  $\text{CeO}_2$  фазовое состояние диоксида титана сохраняется и обуславливает указанное изменение его поверхностных свойств.

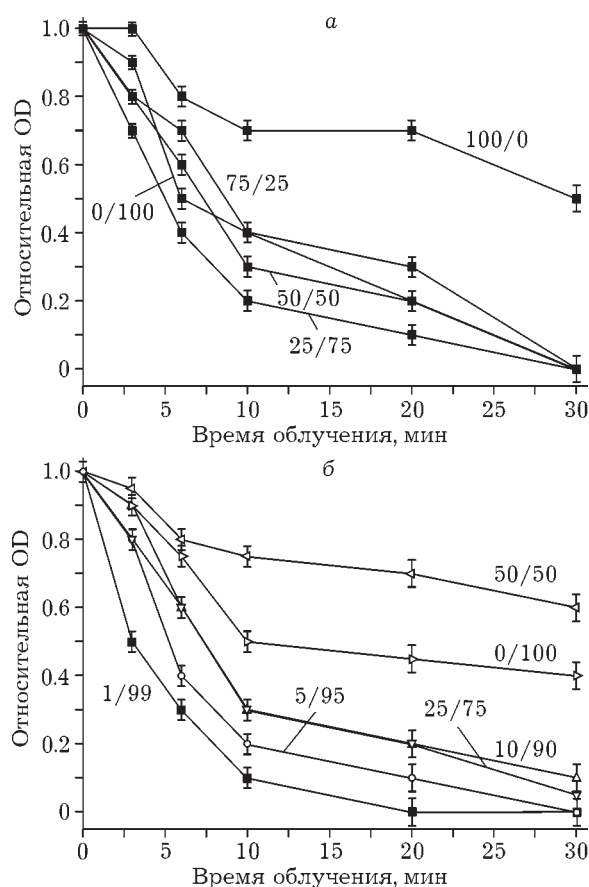


Рис. 4. Изменение оптической плотности OD раствора красителей МФ (а) и МО (б) в контакте с исследуемыми композициями  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  при разных соотношениях  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ .

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы нанокompозиты двойной оксидной системы  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  с использовани-

ем неорганических солей, содержащих Ce(III) и Ti(IV), путем их гидролиза и окисления Ce(III) на воздухе. Размер частиц составляет 7–10 нм. В полученных наноконкомпозитах при молярных соотношениях CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> = 5 : 95 и выше образуется фаза CeO<sub>2</sub>, в то время как TiO<sub>2</sub> остается в аморфном состоянии при термообработке до 500 °С. При низких содержаниях CeO<sub>2</sub> (1/99) образуется фаза анатаза TiO<sub>2</sub>. Оптические свойства наноконкомпозитов заметно изменяются по сравнению с индивидуальными оксидами даже при низком содержании CeO<sub>2</sub> (1/99), что выражается в значительном отражении и поглощении света в видимой области. Фотокаталитическая активность наноконкомпозитов в модельных реакциях деградации органических красителей в водной среде при УФ-облучении оказывается существенно выше, чем для индивидуального диоксида титана. Наноконкомпозиты при низком содержании CeO<sub>2</sub> проявляют максимальную активность.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Пармон В. Н. // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии / под ред. К. И. Замараева, В. Н. Пармона. Новосибирск: Наука, 1991. Ч. 2. С. 6–106.
- 2 Linsebigler A., Lu G., Yates J. T. // *Chem. Rev.* 1995. Vol. 95. P. 735–758.
- 3 Шаповалов В. И. // *Физика и химия стекла.* 2010. Т. 36, № 2. С. 145–194.
- 4 Cermenati L. // *Tetrahedron.* 2003. Vol. 59. P. 6409–6414.
- 5 Li X., Quan X., Kutal C. // *Scripta Mater.* 2004. Vol. 50. P. 499–505.
- 6 Poznyak S. K., Talapin D. V., Kulak A. I. // *J. Phys. Chem. B.* 2001. Vol. 105. P. 4816–4823.
- 7 Qiao S., Sun D. D., Tay J. H., Easton C. // *Water Sci. Technol.* Vol. 47, No. 1. P. 211–217.
- 8 Tatsuma T., Saitoh Sh., Ngaotrakanwivat P., Ohko Y., Fujishima A. // *Langmuir.* 2002. Vol. 18. P. 7777–7779.
- 9 Du Y., Du M., Qiao Y., Dai J., Xu J., Yang P. // *Коллоид журн.* 2007. Т. 69, № 6. С. 742–746.
- 10 Yang H., Zhang K., Shi R. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. Vol. 90, No. 5. P. 1370–1374.
- 11 Шутилов А. А., Зенковец Г. А., Крюкова Г. Н., Гаврилов В. Ю., Паукштис Е. А., Боронин А. И., Цыбуля С. В. // *Кинетика и катализ.* 2008. Т. 49, № 2. С. 284–292.
- 12 Li G., Zhang D., Yu J. C. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. Vol. 11. P. 3775–3782.
- 13 Fransisco M. S. P., Mastelaro V. R. // *J. Phys. Chem. B.* 2001. Vol. 105. P. 10515–10522.
- 14 Liu Z., Guo B., Hong L., Jiang H. // *J. Phys. Chem. Solids.* 2005. Vol. 66, No. 1. P. 161–167.
- 15 Ghodsi F. E., Tepehan F. Z. // *Phys. Stat. Sol. (b)* 2006. Vol. 203, No. 3. P. 526–533.
- 16 Yan Q. Z., Su X. T., Huang Z. Y., Ge C. C. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006. Vol. 26. P. 915–921.
- 17 Зенковец Г. А., Шутилов А. А., Гаврилов В. Ю., Цыбуля С. В., Крюкова Г. Н. // *Кинетика и катализ.* 2007. Т. 48, № 5. С. 792–799.
- 18 Kidchob T., Malfatti L., Marongiu D., Enzo S., Innocenzi P. // *Thin Solid Films.* 2010. Vol. 518. P. 1653–1657.
- 19 Fang J., Bi X., Si D., Jiang Z., Huang W. // *Appl. Surf. Sci.* 2007. Vol. 253. P. 8952–8961.
- 20 Choi K. S., Aegerter M. A. // *Proc. SPIE* 2002. Vol. 4804. P. 21–25.
- 21 Chen Linshen, Lu Guanglie, Hu Xiurong // *J. Rare Earth.* 2003. Vol. 21. P. 108–111.
- 22 Martos M., Julián-López B., Folgado J. V., Cordoncillo E., Escribano P. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008. No. 20. P. 3163–3171.
- 23 Rinneberg H., Weil J. A. // *J. Chem. Phys.* 1972. Vol. 56, No. 5. P. 2019–2027.
- 24 Coronado J. M., Maira A. J., Martinez-Arias A., Conesa J. C., Soria J. // *J. Photochem. Photobiol. A.* 2002. Vol. 150. P. 213–221.
- 25 Otsuka-Yao-Matsuo Sh., Omata T., Yoshimura M. // *J. Alloy Comp.* 2004. Vol. 376. P. 262–267.
- 26 Lu Y., Yao M., Holgado J. P., Roth T., Steiner A., Gan L., Lamberta R. M., Wright D. S. // *Royal Soc. Chem. Adv.* 2013. Vol. 3. P. 13659–13662.