

## Отримання нанокompозиту анатаз / брукіт з контрольованими структурно- морфологічними характеристиками

В.О. Коцюбинський<sup>1</sup>, М.Г. Мізілевська<sup>2</sup>, А.Б. Груб'як<sup>1</sup>, С.І. Воробйов<sup>3</sup>,  
М.М. Кузишин<sup>1</sup>, В.М. Сачко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ДВНЗ "Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника", вул. Шевченка, 57,  
76025 Івано-Франківськ, Україна

<sup>2</sup> ДЗ "Південноукраїнський національний педагогічний університет імені К.Д. Ушинського",  
вул. Старопортофранківська, 26, 65020 Одеса, Україна

<sup>3</sup> Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна

(Одержано 23.11.2016; опубліковано online 28.04.2017)

Робота присвячена аналізу впливу умов отримання композиту анатаз / брукіт методом гідротермальної обробки продуктів гідролізу тетрабутоксиду титану на структурно-морфологічні характеристики матеріалу. Побудовано модель нуклеації фаз брукіту і анатазу. Розглянуто механізм впливу іонів амонію та натрію на фазові трансформації в системі  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  / анатаз / брукіт в гідротермальних умовах. Запропоновано пояснення змін фазового складу композиту при збільшенні концентрації іонів  $\text{Na}^+$  в реакційному середовищі. Простежено вплив умов синтезу на інтегральні значення ширин забороненої зони отриманих матеріалів.

**Ключові слова:** Тетрабутоксид титану, Гідроліз, Брукіт, Анатаз, Нуклеація, Гідротермальна обробка.

DOI: [10.21272/jnep.9\(2\).02009](https://doi.org/10.21272/jnep.9(2).02009)

PACS numbers: 61.46. – w, 61.82.Rx

### 1. ВСТУП

Дослідження пов'язані з удосконалення методів отримання нанодисперсного діоксиду титану, інтенсивність яких не зменшується впродовж двох останніх десятиліть, зумовлюються не тільки фундаментальним науковим інтересом, але, в першу чергу, широким спектром практичних застосувань таких матеріалів. Нанодисперсний  $\text{TiO}_2$  на сьогодні застосовується в якості пігменту та наповнювача при виробництві полімерів та фарб [1], косметики [2], медичних препаратів [3]. Розглядаються варіанти його застосування в якості електродного матеріалу для літєвих джерел струму [4, 5]. Значною перспективою володіє використання  $\text{TiO}_2$  сенсibiлізованого органічними та метал-органічними барвниками в якості основи сонячних елементів третього покоління [6]. На основі діоксиду титану виготовляються фотонні функціональні матеріали [7], плівкові електрохромні покриття [8], сенсори газів [9], абсорбенти зберігання молекулярного водню [10]. Фотоактивність матеріалу відкриває нові сфери застосування, зокрема в системах деструкції молекул органічних речовин [11] та в якості фотобактерицидного засобу [12].

При цьому ефективність діоксиду титану, як функціонального матеріалу, визначається його фазовим складом, морфологічними особливостями та електронною будовою. Важливими також залишаються питання особливостей кристалічної мікроструктури матеріалу та стану його поверхні. Кристалічна структура основних поліморфних модифікацій діоксиду титану – анатазу, брукіту та ругілу, – формується координаційними октаедрами  $[\text{TiO}_6]$ , причому різні фази відрізняються взаємним розміщенням та типом спотворення кисневих октаєдрів. Таким чином, актуальним стає питання підбору науково-обґрунтованих методів керування процесом нуклеації різних фаз  $\text{TiO}_2$  за умови синтезу наноструктурованих матеріалів,

оскільки при цьому випадку відкриваються можливості і отримання матеріалів з наперед заданими властивостями [13].

У даній роботі представлено результати дослідження впливу молярної концентрації  $\text{NaCl}$  на фазовий склад та морфологію нанодисперсного діоксиду титану, отриманого методом гідротермальної обробки продуктів гідролізу тетрабутоксиду титану. Акцент зроблено на встановлення умов кристалізації фаз анатазу та брукіту, оскільки останній зараз розглядається зараз як перспективний фотокаталізатор для деструкції органічних молекул (зокрема фенолу) у водних розчинах [14].

### 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Етап гідролізу передбачав змішування 0,05 моль тетрабутоксиду титану (97 %, Sigma-Aldrich) із 1 молем гідроксиду амонію  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (25% водний розчин, чда) при температурі 25 °C. Кінцеве значення рН реакційного середовища становило 13.5. Процес супроводжувався утворенням білого осаду. На наступному етапі отриманий гідролізований продукт повільно змішували із водним розчином  $\text{NaCl}$ . Сформований колоїд витримувався в реакторі впродовж 24 год при температурі 180 °C та тиску близько 2 МПа. Утворений осад промивався до нейтрального значення рН водної суспензії та висушувався на повітрі при температурі 80 °C впродовж 15 год. Було отримано чотири зразки матеріалів, які відрізнялися молярною концентрацією застосованого при синтезі розчину  $\text{NaCl}$ . Концентраціям 0 М, 0.17 М, 0.25 М та 0.5 М розчину  $\text{NaCl}$  відповідають зразки, промарковані відповідно S0, S1, S2 та S3.

Дослідження фазового складу та кристалічної структури синтезованих матеріалів проводили методом дифракції X-променів у випромінюванні мідного аноду з фокусуванням за Брегом-Брентано (дифрак-

тометр ДРОН-3.0). Середній розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) розраховувався із застосуванням формули Шерера.

Прямі спостереження морфології синтезованих матеріалів здійснювалися методом трансмісійної електронної мікроскопії (прилад SEO TEM).

Інформація про величину питомої площі поверхні отримувалися методом низькотемпературної адсорбції азоту (прилад Quantachrome Autosorb Nova 2200e).

Оптичні спектри поглинання у діапазоні довжин хвиль 200 – 600 нм отримувалися при кімнатній температурі (спектрофотометр ULAB 102 UV).

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Відповідно до результатів X-променевого аналізу (рис. 1) встановлено, що гідротермальна обробка продуктів гідролізу тетрабутоксиду титану у випадку відсутності в розчині NaCl (зразок S0) веде до формування фази анатазу із середнім розміром ОКР близько 18 нм. Матеріал S1 (молярна концентрація домішки NaCl рівна 0,17M) являє собою суміш фаз анатазу ( $42 \pm 3$  мас.%) та брукіту ( $55 \pm 3$  мас.%). Середні розміри ОКР фаз брукіту та анатазу зразка S1 знаходяться в околі 8 – 10 нм.

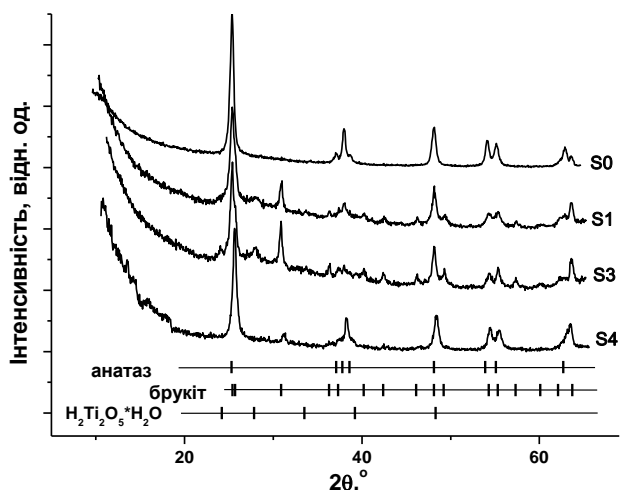


Рис. 1 – Дифрактограми зразків діоксиду титану S0, S1, S2, S3

У матеріалі, отриманому при використанні 0.25 M розчину NaCl (зразок S2) домінує фаза брукіту ( $95 \pm 3$  мас.%) з розмірами ОКР близько 12 нм. В цьому зразку однозначно зафіксовано присутність фази  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [15]. Наявні у матеріалі S2 сліди титанату  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  не перевищують 3 мас. % при загальному вмісті фаз анатазу та титанату  $< 5$  мас.%. Збільшення концентрації NaCl до 0.5 M (зразок S3) веде до домінування фази анатазу (до 77 мас.%) та росту ОКР для анатазу до 30 нм. При цьому вміст фази брукіту у зразку S3 не перевищує 23 мас. % з середнім розміром ОКР близько 5 нм.

Присутність NaCl та зміни молярної концентрації цієї домішки відображається на морфологічних характеристиках отриманих матеріалів. Згідно результатів прямих TEM-спостережень матеріал S0 формується призматичними слабоагломерованими частинками розмірами 20-60 нм. Зразки S1 та S2, для яких домі-

нує фаза брукіту, характеризуються присутністю стережневидних частинок, причому ступінь агломерації зростає при рості вмісту NaCl. Зразок S3 формується призматичними слабоагломерованими частинками зі значним розкидом за розмірами 20-120 нм, що корелює з даними X-променевого аналізу.

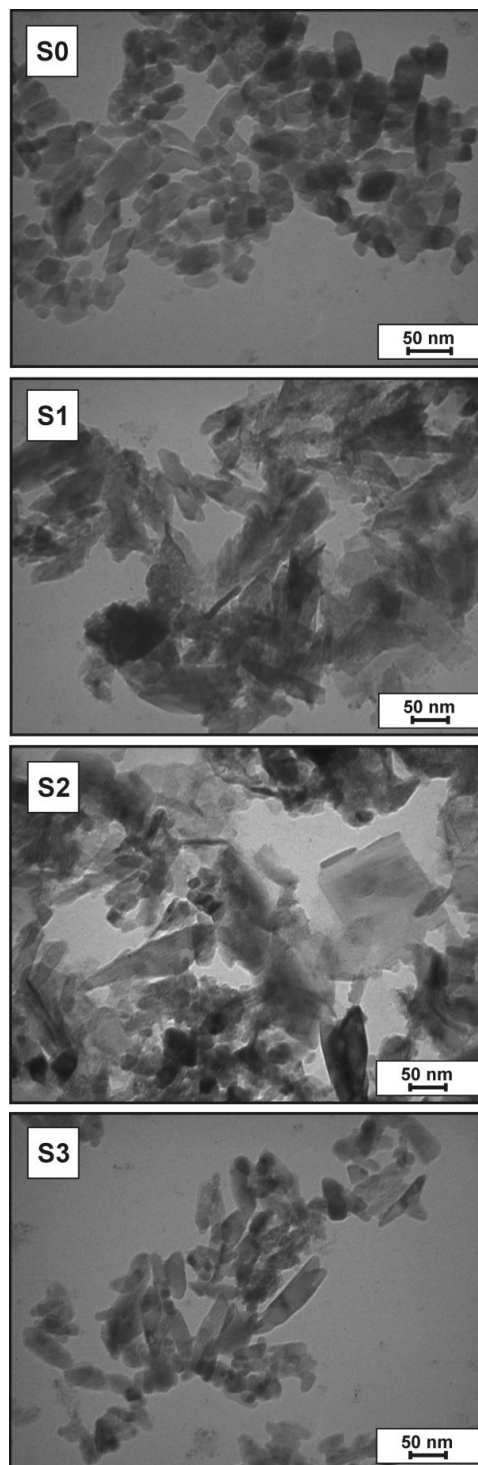


Рис. 2 – Зображення частинок зразків матеріалів S0, S1, S2, S3

Збільшення молярної концентрації розчину NaCl при синтезі викликає монотонний ріст питомої площі поверхні матеріалів – 45, 48, 57 та 66 м<sup>2</sup>/г для зразків

S0, S1, S2-та S3, відповідно. Основний вклад в об'єм пор роблять мікро- та мезопори, причому при зростанні молярної концентрації NaCl спостерігається тенденція до росту відносного вмісту мікропор. Для зразка S2 відносний вміст мікропор розміром 0-2 нм становить близько 25 %.

Для дослідження впливу умов синтезу на зміни зонної структури синтезованих зразків TiO<sub>2</sub> проведено аналіз спектральних залежностей їх коефіцієнтів поглинання  $\alpha$  (коефіцієнт поглинання  $\alpha$  прямо пропорційний до величини A) (рис. 3).

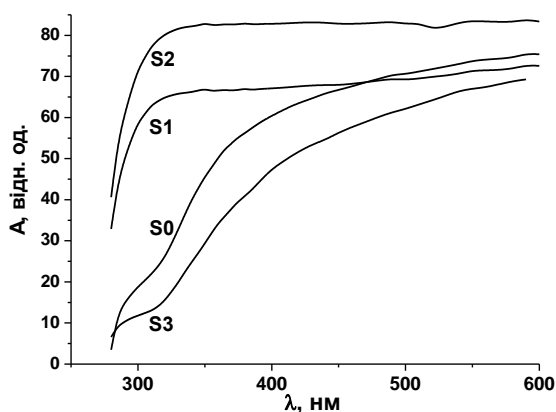


Рис. 3 – Оптичні спектри поглинання зразків S0, S1, S2, S3

Зв'язок між шириною забороненої зони напівпровідника  $E_g$ , коефіцієнтом поглинання  $\alpha$  та частотою випромінювання  $\nu$  виражається як:

$$\alpha = \sum_i \alpha^{(i)} = \sum_i \frac{C^{(i)} (h\nu - E_g^{(i)})^{m_i}}{h\nu} \quad (1)$$

де  $C^{(i)}$  – коефіцієнт пропорційності,  $E_g^{(i)}$  – енергія, що відповідає ширині забороненої зони,  $m_i$  – показник, що визначає тип оптичного переходу, приймаючи значення 1/2, 3/2, 2 чи 3 для прямих дозволених, прямих заборонених, непрямих дозволених та непрямих заборонених переходів, відповідно [16]. Очевидно, що:  $\frac{d(\ln(\alpha h\nu))}{d(h\nu)} = \frac{m}{h\nu - E_g}$ , тому ширина забороненої зони може бути визначена за положенням максимумів на залежності  $\frac{d(\ln(\alpha h\nu))}{d(h\nu)} = f(h\nu)$  [17].

В нашому випадку  $m$  для всіх зразків знаходиться в околі 0,5, що свідчить про присутність прямих дозволених електронних переходів. Для зразків S0 та S3 на залежностях  $\frac{d(\ln(\alpha h\nu))}{d(h\nu)} = f(h\nu)$  спостерігається інтенсивний максимум в околі енергій 3.38 та 3.47 еВ (рис. 4), що, враховуючи результати X-променевого аналізу, відповідає ширині забороненої зони нанодисперсного анатазу. Для матеріалу S1 (композиту анатаз/брукіт), отримана залежність немонотонна, причому можна виділити два діапазони енергій: перший – 3.37 еВ, який відповідає області краю оптичного поглинання для анатазу і другий – 2,15 еВ, який, можна поставити у відповідність саме з прямими переходами у фазі брукіту. Аналогічні сліди додаткового піку в околі 2,4 еВ зафіксовано

для зразка S3. Для зразка S2 залежність  $\frac{d(\ln(\alpha h\nu))}{d(h\nu)} = f(h\nu)$  монотонна, спостерігається наявність одного локального максимуму при 2,28 еВ, який однозначно можна поставити у відповідність прямому оптичному переходу для фази брукіту.

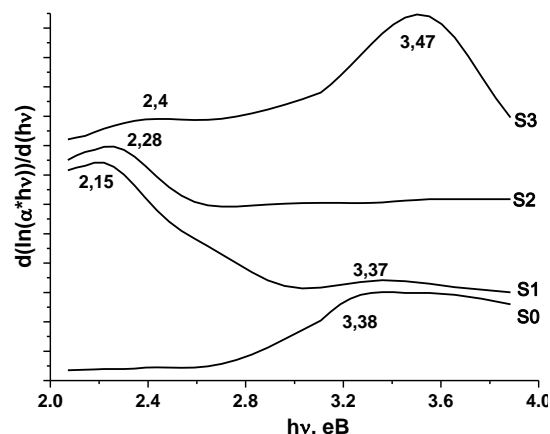
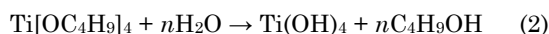
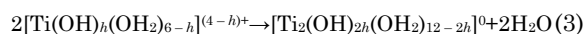


Рис. 4 – Залежності  $\frac{d(\ln(\alpha h\nu))}{d(h\nu)} = f(h\nu)$  для матеріалів S0, S1, S2, S3

Узагальнюючи отримані результати, можна побудувати наступну модель. Гідроліз тетрабутоксиду титану відбувається за наступним механізмом:



Іон  $\text{Ti}^{4+}$  проявляє сильні кислотні властивості [18], тому у водному середовищі спостерігається формування гідрокомплексів типу  $\text{Ti}[(\text{OH})_h(\text{H}_2\text{O})_{6-h}]^{(4-h)+}$ , в яких іон титану перебуває в октаедричному оточенні. Величина рН реакційного середовища, відповідно до співвідношення Генрі, визначатиме ступінь гідролізації  $h$  мономерів [18]. Гідрокомплекси  $[\text{Ti}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{3+}$  та  $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$  формуватимуться при значеннях рН близьких до 1 ( $h = 2$ ). При значеннях рН в інтервалі 3 – 5 в розчині співіснують комплекси  $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$  та  $[\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_3]^+$ . При значеннях рН > 6 гідроліз вестиме до формування нейтральних комплексів  $[\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2]^0$  ( $h = 4$ ). В таких гідрокомплексах гідроксильні групи володіють термодинамічною перевагою до розміщення в екваторіальній площині координаційних октаєдрів [19]. Олійна взаємодія між первинними гідрокомплексами визначається просторовою організацією, оскільки передбачає формування зв'язків -Ti-OH-Ti-та вивільнення молекул води:



Подальша поліконденсація олігомерів передбачає перебіг олійних реакцій та формування зародків. Таким чином, ступінь гідролізації домінуючого гідрокомплексу буде визначати структурні особливості фази, що формуватиметься при нуклеації. В сильно-кислих середовищах олійно-оксолійні взаємодії між гідрокомплексами ведуть до утворення фази рутилу. При підвищенні рН до 2-3 в продуктах реакції можуть бути присутні всі стабільні при даних температурах поліморфні модифікації TiO<sub>2</sub> – рутил, анатаз, брукіт. При рН > 3 в осадженій фазі починає домі-

нувати фаза анатазу і при  $pH = 5-7$  отриманий матеріал стає анатазом. При зростанні  $pH$  до значень 7-8 відбувається поява зародків фази брукіту. Нуклеація анатазу та брукіту передбачає формування з координаційних поліедрів  $[TiO_6]$  зигзагоподібних ланцюгів з спільними ребрами, які не належать екваторіальній площині октаедра [20]. На нуклеацію певного поліморфа може впливати поява в ближньому оточенні іонів  $Ti^{4+}$  лігандів іншого типу. Зокрема локалізація сульфогруп  $SO_4^{2-}$  у екваторіальних площинах бідентантних комплексів веде до росту ймовірності нуклеації фази анатазу [21]. Присутність розчину аміаку  $NH_3 \cdot H_2O$  веде до формування фази титанату  $H_2Ti_2O_5 \cdot H_2O$  [22]. Цей експериментальний факт можна пояснити входженням аміногруп  $(NH_2)^-$  або молекул  $NH_3$  в склад гідрокомплексу в якості одного з лігандів в екваторіальній площині октаедрів  $[(NH_2)_kTi(OH)_h(H_2O)_{8-h-k}]^{(4-h-k)+}$ . Енергії хімічних зв'язків  $Ti-NH_2$  та  $Ti-NH_3$  становлять близько 356 та 197 кДж/моль, відповідно [23]. Оскільки амоній є типовою сильною основою Бернстеда, можна очікувати формування в міжшаровому просторі іонів  $NH_4^+$  (рис.5, а). При цьому амоній виступає структуроутворюючим фактором, визначаючи шарувату будову матеріалу і сприяючи формуванню титанату. При застосуванні під час гідролізу розчину  $NaCl$ , катіони  $Na^+$  і  $NH_4^+$  одночасно існують в міжшаровому просторі, формуючи структуру сполуки  $Na_{2-x}(NH_2)_xTi_2O_5H_2O$  (рис. 5, б) [22]. Гідротермальна обробка веде до руйнування структури титанату з переходом катіонів  $Na^+$  та  $NH_4^+$  в розчин. Шаруваті фрагменти, сформовані пакетами координаційних поліедрів  $[TiO_6]$ , що утворюватимуться за цих умов, додатково гідролізуюватимуться (рис.5, в). Протони вивільнені при відновленні іонів амонію до  $NH_3 \cdot H_2O$  ініціюватимуть відновлення гідроксилів, які знаходяться в складі октаедрічних гідрокомплексів, що, в свою чергу, призведе до об'єднання фрагментів в ланцюгові утворення. Оляційні реакції між такими олігомерами вестимуть до нуклеації фази анатазу (рис. 5, г). Ймовірність такого процесу значна саме у випадку присутності у міжшаровому просторі іонів  $NH_4^+$ , які легко гідролізуються в гідротермальних умовах (зразок  $S0$ ). При появі в міжшаровому просторі порівняно менших за розмірами іонів  $Na^+$  зростає ймовірність збереження їх в міжшаровому просторі у окремих фрагментах на початковій стадії нуклеації, що уповільнюватиме та утруднювати оксидційні реакції. В цьому випадку відбуватиметься зародкоутворення брукіту (зразки  $S1$  та  $S2$ ), що зумовлюється стабілізуючим впливом іонів  $Na^+$  [24]. Збільшення концентрації іонів  $Na^+$  у реакційному середовищі та, відповідно, в міжшаровому просторі на етапі гідролізу повинно було б призвести до формування структури титанату, як це спостерігалось авторами [25]. У нашому випадку для зразка  $S3$  спостерігається домінування фази анатазу, причому середній розмір частинок матеріалу більший порівняно зі зразком  $S0$  – монофазним анатазом, – за умови близькості їх морфологій. Важливо, що незважаючи на присутність близько 25 мас. % брукіту, в матеріалі не спостерігаються частинки характерної ламелярної форми.

Таким чином, можна вважати, що фази анатазу та брукіту співіснують в об'ємі однієї частинки зразка  $S2$ .

Можна запропонувати таке пояснення зафіксованому експериментальному факту. Структури анатазу та брукіту відрізняються впорядкуванням октаедрів  $[TiO_6]$  – в анатазі вони об'єднані ребрами в усіх трьох кристалографічних напрямках, формуючи спіральні ламані лінії, тоді як у брукіті об'єднання ребер спостерігається вздовж напрямку  $c$ , а вздовж напрямків  $a$  та  $b$  поліедри об'єднані вершинами та гранями.

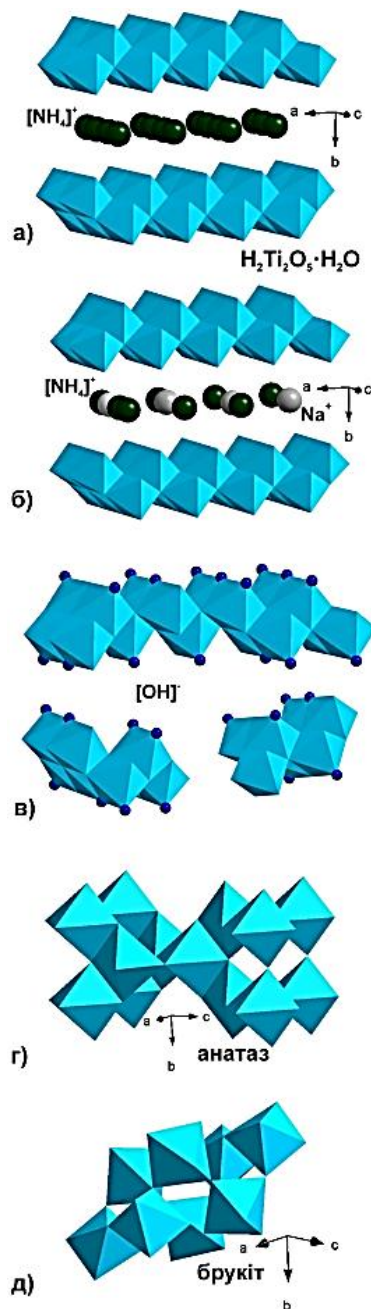


Рис. 5 – Модель формування структури анатазу та брукіту в гідротермальних умовах за участі іонів амонію та натрію

При застосованій концентрації гідроксиду амонію нижчій, порівняно з експериментальними умовами роботи [22], в складі зародків брукіту будуть присутні надлишкові іони  $Na^+$ , що спричинятиме спотворення поліедрів  $[TiO_6]$  та нестабільність структури. Для забезпечення електронейтральності зародків в ближньому оточенні іонів титану з'являтимуться гідрокси-

льні групи, що в умовах лужного реакційного середовища приведе до оляційних реакцій між гідрокомплексами з формуванням спільних ребер і локального фазового переходу брукіт  $\rightarrow$  анатаз, незважаючи на відносно нижчу термодинамічну стабільність останнього. Відомо, що фазову стабільність системи брукіт/анатаз визначають саме катіонні заміщення [26]. Вищеописані процеси можливі тільки за умови локальної високої концентрації іонів  $\text{Na}^+$ , що передбачає їх перебіг в приповерхневих зонах частинок брукіту. Таким чином, можна припустити, що зразок S3 сформований частинками, які володіють ядром зі структурою брукіту з приповерхневим шаром зі структурою анатазу. Припущення підтверджується максимальним значенням величини питомої площі поверхні та значною різницею між розмірами ОКР фаз брукіту та анатазу для матеріалу S3.

#### 4. ВИСНОВКИ

При синтезі композиту анатаз / брукіт гідротермальним методом в умовах лужного середовища зміна молярної концентрації розчину  $\text{NaCl}$  в реакційному середовищі дозволяє керувати фазовим складом та морфологією матеріалу, зокрема, за умови відсутності домішки отримується монофазний анатаз з частинками призматичної форми, тоді як в присутності  $\text{NaCl}$  в матеріалі з частинками стержневидної форми співіснуюватимуть фази анатазу та брукіту. Побудовано феноменологічну модель впливу іонів  $\text{Na}^+$  на нуклеацію фаз діоксиду титану та простежено вплив структурних параметрів на інтегральні значення ширин забороненої зони отриманих матеріалів.

#### ПОДЯКА

Роботу виконано за підтримки Міністерства освіти та науки України в рамках виконання наукових робіт та науково-технічних розробок молодих учених, проєкт 0116U007437.

### Получение нанокompозита анатаз / брукит с контролирурованными структурно-морфологическими характеристиками

В.О. Коцюбинский<sup>1</sup>, М.Г. Мизилевская<sup>2</sup>, А.Б. Грубьяк<sup>1</sup>, С.І. Воробьєв<sup>3</sup>,  
М.М. Кузышын<sup>1</sup>, В.М. Сачко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ГВУЗ "Прикарпатский национальный университет имени Василия Стефаника", ул. Шевченко, 57, 76025 Ивано-Франковск, Украина

<sup>2</sup> ГЗ "Южноукраинский педагогический университет имени К.Д. Ушинского", ул. Старопортофранковская, 26, 65020 Одеса, Украина

<sup>3</sup> Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина

В работе проанализировано влияние условий получения композита анатаз / брукит методом гидротермической обработки продуктов гидролиза тетрабутоксид титана на структурно-морфологические характеристики материала. Построена модель нуклеации фаз брукита и анатаза. Рассмотрен механизм влияния ионов аммония и натрия на фазовые трансформации в системе  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  / анатаз / брукит в гидротермальных условиях. Предложена интерпретация изменений фазового состава композита при увеличении концентрации ионов  $\text{Na}^+$  в реакционной среде. Прослежено влияние условий синтеза на интегральные значения ширин запрещенной зоны синтезированных материалов.

**Ключевые слова:** Тетрабутоксид титана, Гидролиз, Брукит, Анатаз, Нуклеация, Гидротермальная обработка.

### Synthesis of Anatase/Brookite Nanocomposite with Controlled Structural and Morphological Characteristics

V.O. Kotsyubynsky<sup>1</sup>, M.G. Mizilevska<sup>2</sup>, A.B. Hrubciak<sup>1</sup>, S.I. Vorobiov<sup>3</sup>,  
M.M. Kyzysyn<sup>1</sup>, V.M. Sachko<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine

<sup>2</sup> South Ukrainian National Pedagogical University named after K.D. Ushynsky, 26, Staroportofrankiv'ska Str., 65020 Odesa, Ukraine

<sup>3</sup> Sumy State University, 2, Rym'skogo-Korsakova Str., 40007 Sumy, Ukraine

The results of anatase/brookite nanocomposite hydrothermal synthesis are presented. The influence of the synthesis conditions on the structure and morphology of the obtained materials is investigated. The model of anatase and brookite nucleation is proposed. The mechanism of ammonium and sodium ions effect on the phase transformation in  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  / anatase / brookite system is considered. The interpretation of nanocomposites phase content as a function of the sodium ions concentrations was done. The synthesis conditions influence on the titania averaged bandgap energies was studied.

**Keywords:** Titanium tetrabutoxide, Hydrolysis, Brookite, Anatase, Nucleation, Hydrothermal treatment.



## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. K. Akiyama, N. Toyama, K. Muraoka, *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 1071 (1998).
2. E. Gontier, M.-D. Ynsa, T. Biró, *Nanotoxicology* **2**, 218 (2008).
3. H. Sakai, R. Baba, K. Hashimoto, Akira Fujishima, *Chem. Lett.* **3**, 185 (1995).
4. В.А. Зобенкова, А.В. Чуриков, *Электрохимическая энергетика* **4**, 29 (2004) (V.A. Zobenkova, A.V. Churikov, *Elektrokhimicheskaya energetika* **4**, 29 (2004)).
5. M. Hibino, K. Abe, M. Mochizuki, M. Miyayama, *J. Power Sources* **126**, 139 (2004).
6. B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **6346**, 737 (1991).
7. W. Dong, H. Bongard, B. Tesche, F. Marlow, *Adv. Mater.* **14**, 1457 (2002).
8. M.J. Chen, H. Shen, *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)* **18**, 275 (2005).
9. E. Traversa, M.L. Di Vona, S. Licoccia, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **19**, 193 (2000).
10. D.V. Bavykin, A.A. Lapkin, P.K. Plucinski, J.M. Friedrich, F.C. Walsh, *J. Phys. Chem. B.* **109**, 19422 (2005).
11. F. Akbal, *Environ. Prog.* **24**, 317 (2005).
12. Y. Kikuchi, K. Sunada, T. Iyoda Hashimoto K, A. Fujishima, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **106**, 51 (1997).
13. M.G. Mizilevska, V.O. Kotsyubynsky, O.H. Tadeush, *J. Nano- Electron. Phys.* **7** No 1, 01028 (2015).
14. Z. Li, S. Cong, Y. Xu, *ACS Catalysis.* **4**, 3273 (2014).
15. S. Mitsuru, M. Tsuji, M. Abe, *B. Chem. Soc. Jpn.* **63**, 1978 (1990).
16. М.В. Харламова, Н.А. Саполетова, А.А. Елисеєв, А.В. Лукашин, *ПЖТФ* **34**, 36 (2008) (M.V. Kharlamova, N.A. Sapoletova, A.A. Yeliseyev, A.V. Lukashin, *PZhTF* **34**, 36 (2008)).
17. В.О. Коцюбинський, В.В. Мокляк, А.Б. Груб'як, *Наноструктурное материаловедение* **1**, 3 (2013) (V.O. Kotsyubynsky, V.V. Moklyak, A.B. Grub'yak, *Nanostrukturnoye materialovedeniye* **1**, 3 (2013)).
18. G. Martra, *Appl. Catalysis A: General* **200**, 275 (2000).
19. V.O. Kotsyubynsky, I.F. Myronyuk, L.I. Myronyuk, V.L. Chelyadyn, M.H. Mizilevska, A.B. Hrubciak, F.M. Nizamutdinov, *Materialwiss. Werkst.* **47**, 288 (2016).
20. S. Mahshid, M. Askari, M.S. Ghamsari, *J. Mat. Proc. Tech.* **189**, 296 (2007).
21. K.J.A. Raj, B. Viswanathan, *ACS Appl. Mater. Interface.* **1**, 2462 (2009).
22. B. Zhao, F. Chen, Q. Huang, J. Zhang, *Chem. Commun.* **34**, 5115 (2009).
23. *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies* (Y.R. Luo) (London: CRC Press: 2007).
24. A.D. Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, *Catalysts* **3**, 36 (2013).
25. Y. Jiao, B. Zhao, F. Chen, J. Zhang, *Cryst. Eng. Comm.* **13**, 4167 (2011).
26. W. Hu, L. Li, G. Li, Y. Liu, R.L. Withers, *Sci. Report.* **4**, 6582 (2014).