УДК 54.057+54-31+54.02+54.01

НАНОРАЗМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ С ОКСИДАМИ ТИТАНА(IV). ПОЛУЧЕНИЕ. ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ. СВОЙСТВА

Г.М. Кузьмичёва@

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Кафедра материаловедения и технологии функциональных материалов и структур, Москва, 119571 Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: galina_kuzmicheva@list.ru

Рассмотрены состояния твердого тела (кристаллическое, паракристаллическое, нанокристаллическое, аморфное), особенности нанообъектов, их размерная иерархия и специфика свойств. Обоснован выбор методов изучения состава и характеристик субструктуры и микроструктуры наноразмерных веществ, главным из которых является рентгенографический с проявлениями специфических эффектов на дифракционной картине. На примере образцов со структурами анатаза и η-фазы, полученными сульфатным методом, продемонстрированы результаты применения комплекса методов (электронная микроскопия сканирующая и просвечивающая высокого разрешения, широкоугловая и малоугловая рентгенография, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, дифференциально-сканирующая калориметрия, низкотемпературная адсорбция азота, колебательная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния света) для определения состава наночастиц и их функциональных характеристик. Показана связь ряда характеристик и условий получения образцов с параметрами адсорбционных и фотокаталитических свойств.

Ключевые слова: нанообъекты, оксид титана(IV), анатаз, η-фаза, сульфатный метод, состав, строение, адсорбция, фотокатализ.

NANOSIZED PHASES WITH TITANIUM(IV) OXIDES. PREPARATION. CHARACTERISATION. PROPERTIES

G.M. Kuzmicheva@

Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia [®] Corresponding author e-mail: galina_kuzmicheva@list.ru

The solid state of samples (crystal, paracrystal, nanocrystal, amorphous), the main features of nanoobjects, their dimensional hierarchy and peculiarities of properties are considered. The main methods of studying the composition, substructure and microstructure characteristics of nanosized compounds are proved. The basic method is X-ray study with specific effects on a diffraction picture. By the example of samples with anatase and η -phase structures obtained by the sulfate method the results of a complex of techniques (wide-angle and small-angle X-ray diffraction, synchrotron radiation, low temperature absorption of nitrogen, IR-spectroscopy, Raman spectroscopy) for the determination of the composition and structure of nanoparticles and their functional characteristics are shown. A relationship of some characteristics and preparation conditions of samples with parameters of the adsorption and photocatalytic properties is found.

Keywords: nanoobjects, titanium(IV) oxides, anatase, η -phase, sulfate method, composition, structure, adsorption, photocatalysis.

Введение

Создание материалов с принципиально новыми характеристиками неразрывно связано с получением наноразмерных систем. Это стало возможным благодаря: ▶ разработке целого ряда новых методов, позволяющих синтезировать наноразмерные структуры со свойствами, регулируемыми на атомно-молекулярном уровне и не достижимыми для структурно-однородных материалов; усовершенствованию или адаптации к данным объектам известных методов и разработанных методик исследования;

> разработке программного обеспечения.

Чтобы управлять свойствами материалов с нанообъектами, необходимо выявить различные факторы (синтетические, структурные, морфологические), оказывающие влияние на их характеристики и конкретные параметры свойств. Для этого, в первую очередь, надо понять особенности нанокристаллического состояния, его место среди других состояний твердого тела, рассмотреть характеристики нанообъекта (состав образца и фаз, из которых он состоит, кристаллическую и микроструктуру нанофазы, состав поверхности), основные методы и методики исследования (прежде всего, рентгенографические), возможные корреляции. Указанные положения рассмотрены на примере модификаций наноразмерного оксида титана(IV), полученных модифицированным сульфатным методом, в связи с широким спектром их применения в таких важных областях, как энергетика и защита окружающей среды [1-7] и перспектив применения в микробиологии, нанобиотехнологии, фундаментальной медицине. Так, одним из актуальных направлений является создание лекарственных средств нового поколения с функциональными наночастицами TiO, для лечения вирусных, онкологических и/или наследственных заболеваний [1]. Известны работы, посвященные изучению бактерицидного эффекта нано-ТіО, по отношению к различным патогенным бактериям [1] и дезинфекции воды [6]. Наноразмерный диоксид титана находит широкое применение или перспективен: в водородной энергетике [8], производстве солнечных батарей [3], косметических препаратов [1], фотокатализе [2, 4, 5, 7], оптике, микроэлектронике [9].

Цель настоящей работы – систематизация и анализ результатов исследований, выполненных за период 2008–2015 гг. и вновь полученных, по наноразмерным системам с диоксидом титана со структурами анатаза и η -фазы и их интерпретация с использованием комплекса методов и известных теоретических положений.

Прежде, чем приступить к описанию методов исследования с обоснованием их выбора и полученных результатов исследования оксидов титана(IV) (*третий и четвертый разделы*), необходимо показать специфику веществ с нанокристаллическим состоянием, определить его место среди других конденсированных состояний твердого тела (прежде всего, сравнить с кристаллическим), понять происхождение и условные области формирования ближнего и организации дальнего порядка (*первый раздел*), знать размерные уровни объектов и связанные с ними методы изучения, главным образом, дифракционных, а отсюда, объяснить наблюдаемые эффекты на дифракционной картине наноразмерных объектов (*второй раздел*).

1. Основные конденсированные состояния твердого тела. Особенности нанокристаллического состояния

В Природе существует два предельных состояния материи – хаос и идеальный кристалл. Для перехода от хаоса к идеальному кристаллу необходимо внести два ограничения [10]:

1. Дискретность – кратчайшее расстояние между точками системы – должно быть больше или равно некоторому фиксированному расстоянию *r* (*r* – радиус дискретности).

2. Покрытие – расстояние от любой точки пространства до ближайшей к ней точки системы должно быть меньше или равно некоторому фиксированному расстоянию *R* (*R* – радиус покрытия).

Эти два условия обеспечивают довольно равномерное распределение точек в пространстве: первое требование не позволяет точкам системы располагаться слишком густо, а второе - слишком редко. Любое атомное образование (кристалл, аморфное вещество, жидкость, газ) удовлетворяет этим двум требованиям и характеризуют систему Б. Делоне [10]. Система Б. Делоне называется локально-правильной, если каждая точка этой системы равно окружена другими точками в сфере радиуса 2R, и правильной (периодичность является следствием правильности), если каждая ее точка равно окружена всеми другими точками данной системы, т.е. между любыми двумя точками существует преобразование симметрии, переводящее эти точки друг в друга и всю систему в себя. Таким образом, кристаллическая структура, описывающая внутреннее строение кристаллических объектов, характеризуется периодичностью и симметрией.

В зависимости от интервала *R* можно ограничить области систем с разной упорядоченностью:

1. Щель между хаосом и идеальными кристаллами < 2*R*.

2. В интервале 2*R* ÷ 4*R* образуются дефектные кристаллические структуры.

3. Для роста идеального кристалла достаточно, чтобы какой-то сорт атомов окружался одинаково для двумерного пространства в круге радиусом 4*R* (теорема М. Штогрина) [10] и, вероятно, в сфере радиусом 6*R* – для трехмерного пространства.

Эти условия позволяют понять суть ближнего и дальнего порядка и их границы в интервале значений *R*.

Кристаллические вещества имеют следующие особенности:

 Кристаллические структуры таких веществ представляют собой системы с «дальним порядком» (рис. 1).

Дальний порядок – закономерное расположение материальных частиц (атомов, ионов, молекул) в кристаллической структуре вещества на неограниченно

больших расстояниях (приближение бесконечного континиума), но ограниченного размером самого кристалла, что обусловлено трансляционной симметрией пространственной решетки. Наличие трансляционной симметрии является принципиально важным признаком кристаллической структуры, основными элементами которой являются координаты атомов материальных частиц.



Рис. 1. Кристаллическое состояние: схематическое описание (а), фотография микроструктуры (б), дифрактограмма (в).

2) Кристаллическое состояние – *термодинамически равновесное* состояние твердого тела, т.е. при определенном давлении и конкретной температуре образуется одна единственная кристаллическая структура, характеризующаяся минимальной энергией, что открывает возможность ее расчета и прогноза. При изменении термодинамических и кинетических (ростовых) условий меняется строение кристаллического объекта (при сохранении состава), наблюдается полиморфный переход, т.е. имеет место переход к другой структуре кристалла.



 Кристаллы анизотропны, т.е. они имеют разные свойства в симметрично-неэквивалентных направлениях.

Кроме твердых тел, имеющих кристаллическое строение, существуют объекты с некристаллическим строением – *аморфные вещества*. Основные признаки аморфного состояния:

1) Аморфные вещества не имеют дальнего порядка, но в то же время им присущ *статистический ближний порядок* (рис. 2).



Рис. 2. Аморфное состояние: схематическое описание (а), дифрактограмма (б).

Ближний порядок – закономерное расположение соседних частиц вещества (атомов, ионов, молекул) на расстояниях, сравнимых с размерами самих частиц.

Расположение атомов вокруг выбранного атома можно охарактеризовать функцией радиального распределения атомной плотности (PPA):

$$w(r) = 4\pi r^2 \rho(r) \tag{1}$$

где ρ – объемная концентрация атомных пар с характерным межатомным расстоянием r, которая прямо задает число атомов в сферической оболочке толщиной dr, расположенной на расстоянии r от данного атома.

Координационное число v – число ближайших соседей, выражается как

$$v = \int w(r)dr \tag{2}$$

В статистических рамках ближнего порядка взаимные конфигурации атомов в аморфных веществах могут быть в какой-то мере постоянными и в некоторых случаях – близкими к таковым в кристаллической структуре. Структурными характеристиками подобных объектов являются *межатомные расстояния r*.

 Аморфное состояние – термодинамически неравновесное состояние, оно возникает в результате кинетических факторов и может переходить в равновесную кристаллическую структуру за счет диффузионных тепловых смещений атомов, которые очень велики и часто практически бесконечны.

3) Аморфные вещества статистически изотроп-

ны (с макроскопической точки зрения).

Между объектами с предельными состояниями – кристаллическим и аморфным – находятся *пара*кристаллические и нанокристаллические вещества.

Паракристаллические вещества – твердые тела, для которых строгая кристаллическая упорядоченность нарушается постепенно, периодичность существует, но приблизительно, и зависит она от ха-



а

рактера упорядоченности и симметрии. Основные особенности паракристаллического состояния, к которым относятся полимеры, следующие:

1) Существуют различные типы упорядоченности от кристаллических структур (<100% «упорядоченности») до аморфных (~100% «неупорядоченности») с промежуточными вариантами для одних и тех же объектов (рис. 3).



Рис. 3. Паракристаллическое состояние: схематическое описание (а), дифрактограмма (б).

Наряду с равновесными кристаллическими структурами, в полимерных веществах наблюдаются разнообразные типы упорядоченности, причем упорядоченность ниже, чем в кристаллах, но более высокая, чем в аморфных веществах (рис. 3).

2) Полимеры могут быть анизотропны.

У объектов с *нанокристаллическим состоянием* (нанообъекты) дальний порядок нарушается скачкообразно, утрачивается на границе нанокристалла или нанокристаллического блока. С особенностями нанокристаллического состояния связаны методы (методики) характеризации нанообъектов и особенности свойств [11–29]:

1) Нанообъекты имеют размеры хотя бы по одному измерению в нанометровом диапазоне (1–100 нм).

Верхний предел наноучастка размерной шкалы совпадает, по всей видимости, с размером начала проявления наноразмерных эффектов, для которого $N \le N^*$ по крайней мере в одном измерении (N^* - критический размер, ниже которого измеряемое свойство начинает зависеть от размера *N*). При *N* ≤ N* доля вклада поверхностных атомов в свойства становится существенной и будет продолжать расти с дальнейшим уменьшением *N*. Для одного материала она может значительно варьироваться в зависимости от того, какая из критических размерных характеристик физических явлений определяет данное свойство: свободный пробег электронов или фононов, длина волны де Бройля, длина диффузии, глубина проникновения внешнего электромагнитного поля или акустических волн и пр.

Нижний предел размера нанобъекта непосредственно вытекает из физической сущности определения нанообъекта, так как большинство эффектов понижения размерности являются эффектами квантового ограничения, или явлениями резонансной природы. Они наблюдаются при совпадении характерных длин эффекта и размеров объекта, т. е. не только для $N \le N^*$, но и при $N^{**} \le N \le N^*$. При этом очевидно, что величина N^{**} может варьироваться для разных явлений, но должна превышать размеры атомов.

2) Наличие кристаллической структуры, описываемой пространственной решеткой аналогично кристаллам, но в силу малых размеров (1–100 нм) нанокристаллы нельзя рассматривать в приближении бесконечного континиума: они имеют дальний порядок как кристалл, но ограниченный намного меньшими границами.

3)В простейшем случае нанообъект содержит два компонента, различающих по структуре: упорядоченные зерна (нанокристаллиты) размером ~ 5 ÷ ~ 20 нм и межкристаллитные границы до ~ 1.0 нм. На рис. 4 представлена простейшая двумерная модель наноструктуры с нанокристаллитами разного размера (рис. 4а) и ориентации и экспериментальная реализация нанокристаллического состояния (рис. 4б, в).

Присутствие межблочных границ и их строение с шириной 2-3 монослоя (для изолированных наночастиц – структура поверхности), которое в большей или меньшей степени отличается от строения кристаллических блоков, характеризуется собственным ближним порядком (рис. 4а) и резко отличается от свойств соответствующего компактного материала. Таким образом, наночастицы построены по типу «ядро-оболочка». Ширина границ раздела, определенная разными методами на различных нанокристаллических материалах, составляет от 0.4 до 1.0 нм [11]. Атомная плотность межфазных границ на 20 ÷ 40% меньше плотности нанокристаллитов, что, вероятно, является результатом несоответствия структур различных нанокристаллитов, развернутых хаотично друг относительно друга (рис. 4а). Границы наноча-



Рис. 4. Нанокристаллическое состояние: схематическое описание – двумерная модель: черная область–нанокристаллы, светлая область – межфазные границы (а) [11], фотография микроструктуры [28] (б), дифрактограмма (в).

стиц ответственны за аномалии ряда свойств (например, механических, пластических), однако природа границ раздела нанокристаллов продолжает оставаться темой дискуссий.

4) Свойства веществ зависят не только от размера структурного элемента, но и от способа его достижения. На рис. 5 представлена дифрактограммы образца с измельченными до наноразмерного уровня кристаллами (наноразмер достигнут по методу «сверху-вниз») (рис. 5а) и того же образца с наночастицами, полученными по методу «снизу-вверх» (рис. 5б).





Сопоставление дифрактограмм на рис. 5 указывает на принципиальную разницу образцов: на дифрактограмме образца, представленной на рис. 5а, присутствует ряд дискретных дифракционных отражений, рассеянных от серии кристаллов нанометрового размера, которые на рис. 5б в том же интервале углов, отмеченном овалом, имеют отдельные (или один) уширенные дифракционные пики от нанокристаллов с межкристаллитными границами. Эта разница в состояниях твердого тела, естественно, должно приводить к существенно разным свойствам рассмотренных объектов. Именно проявление размерного эффекта, достигнутого при синтезе наночастиц, является характерной особенностью наноматериалов и является предметом систематических исследований.

5) На границе периодического потенциала, создаваемого кристаллической структурой, наблюдается два типа краевых эффектов: уменьшение координационного числа атомов (v) и возникновение поверхностного потенциального барьера. Уменьшение координационного числа атомов на поверхности наночастицы должно приводить к появлению локально-избыточной (или недостаточной) электронной плотности и, отсюда, к сокращению длин связи (*r*) с другими атомами: $v \sim r$. Как следствие, уменьшаются параметры элементарной ячейки, что является энергетически выгодным, и существенно уменьшается удельная поверхностная энергия системы. Силы взаимодействия между частицами в объеме не скомпенсированы на его поверхности, поэтому атомы на поверхности находятся в особых условиях, т.е. свойства этих «поверхностных» атомов со свободными связями отличаются от свойств этих же атомов с замкнутыми связями в объеме. Заметим, что с уменьшением размера кристаллита отношение свободных связей к замкнутым становится больше. В результате в приповерхностном слое возникают сильные искажения кристаллической структуры и даже может происходить смена структуры нанофазы (полиморфный переход).

6) Уменьшение размера наночастиц может сопровождаться появлением новых наноразмерных фаз, не имеющих аналогов среди объемных образцов, и фазовыми превращениями (в большинстве случаев низкосимметричные нанофазы переходят в высокосимметричные), т.е. размер частиц можно рассматривать как своеобразный эквивалент температуры, и в этом случае значение потенциала Гиббса будет отличаться от стандартных значений массивной фазы. Характер зависимости G=f(L) означает, что из-за существования минимума при $L_{_{xp}}$ рост кристаллитов в интервале $L < L_{_{xp}}$ становится термодинамически невыгодным. Для каждого вещества существует критический размер кристаллита, ниже которого термодинамически стабильной становится другая фаза. Размерная зависимость среднего межатомного расстояния ($\Delta a/a$) можно выразить соотношением [19]:

$$\frac{\Delta a}{a} = \left(\Delta d - \frac{2\bar{\gamma}k_T}{3}\right)/r, \qquad (3)$$

$$\overline{\gamma} = \sigma + A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial A} \right)_T, \tag{4}$$

где Δd – среднее изменение межплоскостного расстояния; $\overline{\gamma}$ – поверхностное натяжение; σ – плотность свободной поверхностной энергии; k_T – изотермическая сжимаемость; A – площадь поверхности.

7) С изменением размеров наночастиц связан ряд их термодинамических свойств: концентрация вакансий в наночастицах повышается с уменьшением их размера, одновременно снижаются температура полиморфных превращений и температура плавления, возрастает сжимаемость и растворимость и т.д.

Таким образом, теоретические и экспериментальные исследования термодинамики малых частиц показывают, что размер нанообъектов является активной термодинамической переменной, определяющей вместе с другими термодинамическими переменными состояние системы и ее реакционную способность. Обычные физико-химические представления, включающие понятия «состав – строениеусловия получения – свойства», дополняются в этом случае терминами «размер», «самоорганизация», т.е. на первый план выходит размерный фактор.

2. Иерархия объектов разной размерности. Особенности дифракционной картины нанообъектов и их причины

Краткое рассмотрение особенностей различных состояний твердого тела в предыдущем разделе свидетельствует о том, что с понижением размерности системы должно наблюдаться резкое увеличение числа методов для полной (или относительно полной) характеризации объектов [21, 28]. Если в случае кристаллических веществ для полного определения состава и строения необходимо и достаточно применение только дифракционных методов (рентгенография, нейтронография, электронография), то для других состояний твердого тела необходимо использование комплекса методов, хотя дифракционные методы и методики весьма актуальны и первоочередны.

В табл. 1 представлена классификация объектов разной размерности.

Таблица	1. K	Слассифика	ция о	бъектов	разной
				разме	рности

Виды объектов	Размерность
Макрообъект	>1 MM
Микрообъект	1–1000 мкм (103–106 нм)
Нанообъект, или наночастица (N) (рис. 6а): Кристаллит (L) Область когерентного рассеяния (D)	1–100 нм <50 нм
Аморфный объект	< 2 нм

Следует отметить, что с уменьшением размера частиц понятие фазы выражено менее четко: границы между гомогенной и гетерогенной фазами, между аморфными и нанокристаллическими состояниями определить трудно (табл. 1). Так, если размеры наноструктур очень малы (≤ 1 нм), то дифракционная картина аналогична аморфному объекту (рис. 2в), так как в системе отсутствует дальний (относительно) порядок, хотя аморфная фаза может и отсутствовать.

Нанообъект, или наночастица, состоит из структурных блоков (кристаллитов и/или областей когерентного рассеяния) специфического состава и структуры с контролируемым размером, формой и функциональностью поверхности (рис. 6). Наночастицы размером менее 10 нм обладают избыточной энергией и высокой химической активностью, поэтому наблюдается взаимодействие между наночастицами, которое способствует созданию из них ансамблей (агломератов – *B* и агрегатов – *A*), представляющих наноструктуру. *Агломерат* (*B*) – ассоциат с сильными связями между наночастицами, а *агрегат* (*A*) – ассоциат со слабыми связями между наночастицами или между агломератами (рис. 6а)

Для определения размера нанообъектов, их строительных блоков и ассоциатов используются *прямые* и косвенные методы. Электронная микроскопия (сканирующая – СЭМ и просвечивающая – ПЭМ) является единственным *прямым методом* визуализации и дает информацию о внешней форме и размерах малых частиц (СЭМ), а также и внутреннем строении нанообъектов (ПЭМ). Однако надо учитывать, что это локальный метод, дающий представление о размерах нанообъектов только в поле наблюдения, которое может быть непредставительным и нехарактерным для всего образца.

К косвенным методам определения характеристик микроструктуры нанобъектов (удельная по-



Рис. 6. Иерархия наноструктуры: D – область когерентного рассеяния; L – кристаллит; N – нанообъект (наночастица), A – агломерат, B – агрегат (а); схематическое строение нанообъекта (наночастицы) с L = D (б) и с $L \neq D$ (в).

верхность, средний размер нанообъектов определенной формы и размеры пор) можно отнести метод низкотемпературной адсорбции азота и инертных газов. Но основным косвенным методом, наиболее простым, доступным, с хорошим инструментальным и программным обеспечением, является дифракционный, который позволяет определить фазовый состав образцов и состав фаз, параметры элементарной ячейки, кристаллическую структуру, смещения атомов (статические и динамические) из положения равновесия, а также изучить микроструктуру (иногда она называется субструктура, чтобы отличить от характеристик микроструктуры, определяемых другими методами). Данный метод является статистическим, с одной стороны, и, с другой стороны, появляются эффекты на дифракционной картине, связанные с особенностью нанокристаллического состояния:

 Независимо от структуры частиц происходит плавное изменение дифракционного эффекта: с ростом размера частиц (>50 нм) особенности дифракционной картины проявляются более детально, причем наиболее ярко выраженные для размера частиц свыше 100 нм.

2) Уширение дифракционных пиков может быть недостаточным для определения точного положения как одиночных, так и перекрывающихся пиков.

3) Дифракционные пики могут располагаться при значениях 20, отличных от аналогичных значений у объемных веществ, причем с уменьшением размера кристаллитов наблюдается сдвиг отражений в сторону больших углов. Например, для наноразмерных металлов значение межатомных расстояний непрерывно снижается с уменьшением размера частиц и составляет 90% значения компактного металла для частиц размером 1 нм.

4) Формы пиков, их интенсивность и ширина могут отличаться от аналогичных характеристик у объемного вещества.

Увеличение ширины дифракционных пиков вызывается малыми размерами кристаллитов, микронапряжениями, химической неоднородностью (вариация в составе твердого раствора), дефектами кристаллической структуры (дислокации, двойники, границы зерен), аморфизацией (уширение отдельных пиков) или частичной кристаллизацией (сужение отдельных пиков) наночастиц, анизотропией упорядоченности (дифракционные пики «острее» в тех направлениях, в которых объект более упорядочен, и «размыт», где упорядочение меньше). Из перечисленных причин, вызывающих уширение пиков, для проведения количественных или полуколичественных расчетов необходимо знать основную причину или причины. В противном случае результаты вычислений становятся некорректными.

Асимметрия дифракционных пиков связана с дефектами упаковки (при их малой концентрации), сегрегацией по составу, смесью нанофаз, дифракционные отражения которых перекрываются.

Изменение интенсивности пиков возможно двух видов:

• уменьшение (увеличение) интенсивности дифракционного пика может быть связано с тепловыми колебаниями атомов (изменение максимальной интенсивности и ширины пика), поверхностным напряжением, морфологией нанокристалла, точечными дефектами, направлениями роста (расширение или изменение соотношения интенсивностей отдельных отражений);

 исчезновение и/или появление новых пиков наблюдается при большой концентрации дефектов упаковки, наличии антифазных областей (появление и расширение дифракционных отражений сверхструктуры со своими *hkl* по сравнению с основными пиками основной фазы, которые не расширяются). На дифракционной картине могут появляться дополнительные размерно-зависящие особенности [30].

5) Для наночастиц плоской формы с толщиной пластин в 1–2 периода решетки некоторые пики могут полностью исчезнуть (эффект, не связанный с текстурированностью образца) [30].

6) Избыточная поверхностная энергия и неполная координация атомов на поверхности приводит к возникновению напряжений в нанокристалле, что проявляется в сдвиге и уширении дифракционных пиков. Форма и размер кристаллитов может приводить к сдвигу дифракционных отражений.

7) По мере уменьшения размеров кристаллитов увеличивается вероятность образования дефектов всех видов (в частности, двумерных и трехмерных), что может явиться причиной несовпадения размеров ОКР (величина *D*) и кристаллитов (величина *L*).

Чтобы понять причины появления этих эффектов, необходимо обратиться к кристаллическому состоянию.

Для бесконечного, не имеющего дефектов, кристалла справедливы основные формулы структурного анализа (5) – (8) (см., напр., [21, 22, 27, 28]):

условие дифракции (закон Вульфа-Брэгга)

 $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda\tag{5}$

где d_{hkl} – межплоскостное расстояние, θ – угол рассеяния, λ – длина волны, n – порядок отражения. вектор обратной решетки

$$H = ha^* + kb^* + lc^*$$
 (6)

h,k,l – целые числа, a^*, b^*, c^* – параметры обратной решетки.

интенсивность отражения для кристалла

$$I_{hkl} \sim \left[\frac{\left|F(H)\right|^2}{V_{_{\mathcal{H}_{V}}}^2}\right]$$
(7)

где V_{яч} – объем элементарной ячейки. <u>структурная амплитуда</u>

$$F(H) = \Sigma f_j \exp\left[-B\frac{\sin\theta}{\lambda}\exp\left[2\pi i \left(hx_j + ky_j + lz_j\right)\right]\right]$$
(8)

где f_j — форм-фактор, или атомная амплитуда, B — температурный фактор, *x*, *y*, *z* —координаты атомов, которые могут быть определены или уточнены полнопрофильным методом Ритвельда.

Для нанокристаллов формулы (5) – (8) существенно меняются:

вектор дифракции

$$S = \xi a^* + \eta b^* + \zeta c^* \tag{9}$$

интенсивность отражения

$$I(S) \sim \left[\frac{|F(H)|^2}{V_{_{R_{l}}}^2}\right] \Lambda$$
(10)

где
$$\Lambda = \frac{\left[\sin^2(N_1\pi\xi)\sin^2(N_2\pi\eta)\sin^2(N_3\pi\zeta)\right]}{\sin^2(\pi\xi)\sin^2(\pi\eta)\sin^2(\pi\zeta)}$$
 (11)

 Λ – функция Лауэ,

 ξ , η , ζ – непрерывные переменные, в отличие от целых $h,k,l; N_{l}, N_{2}, N_{3}$ – элементарные ячейки вдоль координатных направлений.

Функция Лауэ имеет основные максимумы при целочисленных значениях h,k,l и дополнительные при ξ , η , ζ , т.е. наряду с брэгтовским рассеянием происходит рассеяние рентгеновских лучей веществом в направлениях, для которых условие Брэгга - Вульфа не выполняется (диффузное рассеяние). Указанное обстоятельство объясняет разницу в дифракционных картинах образцов, представленных на рис. 5, приводящее к уширению дифракционных пиков (эффекты 1, 2, 4, 6).

Для нанокристалла согласно (9) – (11) интенсивности рассеяния зависят от его размера (эффект 4,5) а именно, числа элементарных ячеек N_{l} , N_{2} , N_{3} в конкретном направлении, что приводит к отличной от нуля интенсивности рассеяния в некоторой области узлов обратной решетки *hkl*. Наносистемы в обратном пространстве представлены размытыми узлами обратной решетки, размытие которых быстро увеличивается по мере перехода к более дальним от начального узла: F(S) при некоторых $|S_{max}|=1/R$ (*R*-средний радиус упорядоченности) обращается в нуль.

Дифракционный пик от нанокристаллического образца представляет собой суперпозицию дифракционных пиков всех наночастиц, находящихся в отражающем положении:

$$I(S) \sim \int \left[\frac{(\sin^2 \pi LS)}{L(\pi S)^2}\right] g(L) dL, \qquad (12)$$

где L – размер кристаллитов, g(L) – функция распределения кристаллитов по размерам. *Форма дифракционных пиков и их интенсивность* для совокупности очень маленьких кристаллитов должна зависеть от размеров кристаллитов и от распределения частиц по размерам (эффект 4).

Наноматериалы чаще всего представляют собой реорганизованные формы известных объемных материалов, т.е. имеют одинаковый с объемными аналогами состав и кристаллическую структуру, но рассмотренные выше особенности нанокристаллического состояния приводит и к новым эффектам.

3. Получение и характеризация наноразмерных систем с оксидами титана(IV) со структурами анатаза и η-фазой комплексом методов

3.1 Анатаз и **п**-модификация

Синтез. Из анализа литературных данных (см., напр., [1]) следует, что в качестве исходных реаген-

тов для получения наноразмерного диоксида титана используют, преимущественно, алкоксиды титана, тетрахлорид титана и сульфат титанила. С точки зрения доступности, удобства и безопасности работы, наиболее целесообразным является использование сульфата титанила, который в отличие от других рассмотренных реагентов представляет собой твердое вещество, в малой степени подвергающееся гидролизу во влажном воздухе. При выборе метода синтеза важными критериями являются простота аппаратурного оформления, не слишком большая длительность, экономичность и безопасность процесса. С этой точки зрения, наиболее приемлемым является гидротермальный синтез, в котором в качестве растворителя используется вода, а добавки представляют собой неорганические реагенты (кислоты. щелочи, соли). К преимуществам гидротермального сульфатного метода можно отнести доступность исходных реагентов, возможность получения однофазных полиморфов диоксида титана, невысокие требования к оборудованию, автоматике и квалификации персонала, а также легкая управляемость процессом и возможность продолжения процесса при остановке одной из стадий. Вышеперечисленное позволяет получать этим методом большое количество образца с воспроизводимыми свойствами. Образцы с п-фазой синтезировали с использованием сульфата титанила [31], поэтому образцы с анатазом получали аналогично – гидротермальным сульфатным методом.

Кристаллическая структура. В литературе описано 12 полиморфов диоксида титана, полученных при нормальных условиях и в условиях высоких давлений и температур. Полиморфизм - одно из основных свойств вещества, заключающееся в приспособлении его структуры к изменяющимся внешним условиям, к которым можно отнести температуру, давление, различные виды полей (электрические, магнитные и др.), способ обработки объектов (тепловая, микроволновая, ультразвуковая), их продолжительность, т.е. термодинамические и кинетические факторы. В данном случае к внешним воздействиям относятся условия проведения сульфатного синтеза: состав и концентрация растворов исходного реагента, продолжительность и температура гидролиза, рН системы, вид коагулянта, температура и продолжительность коагуляции. Среди полиморфов диоксида титана есть метастабильные модификации (например, анатаз, β -TiO₂) и стабильные (например, рутил), имеющие и не имеющие областей гомогенности (например, Ті_{0 784}О₂ со структурой анатаза, Ті_{0 912}О₂ со структурой рутила), синтезированные в наноразмерном (прежде всего, анатаз, брукит, рутил, β-TiO₂) и в объемном виде. Новая модификация диоксида титана, названная η-TiO₂, синтезирована только в наноразмерном виде [31].

На рис. 7 представлены для сравнения дифрактограммы нано-анатаза (рис. 7а) и поликристаллического анатаза (рис. 7б), а также *η*-модификации, снятой с использованием рентгеновского (рис. 7в) и синхротронного (рис. 7г) излучений. Заметим, что первый пик не удалось выявить в силу аппаратурных ограничений.

Из табл. 2 и рис. 7а,6 видно, что по сравнению с кристаллическим анатазом (пр. гр. *I4*₁/*amd*, *z*=4) (рис. 76) для нанокристаллического анатаза (рис. 7а) наблюдаются меньше дифракционных отражений (пр. гр. *I4/mmm*, *z*=4) и уменьшение параметров элементарной ячейки (эффекты 1,3, *раздел 2*)

По всей вероятности, строение η -фазы можно описать как сверхструктуру к структуре анатаза с параметрами элементарной ячейки $a \sim a_0$, $c \sim 2c_0 (a_0 \, \mu c_0 - параметры ячейки анатаза), причем метод мало$ углового рентгеновского рассеяния (МУРР) подтвердил параметр*c*[32].

Индицирование небольшого количества дифракционных отражений η -TiO₂ свидетельствует в пользу *P*-ячейки Бравэ и ограничивает возможные тетрагональные группы симметрии до *P4/mmm* (*P*42*m*, *P*4*m*2, *P*4*mm*, *P*422), *P*42₁*m*, *P*42₁2, но не исключает пространственные группы с ромбической сингонией.

Определить кристаллическую структуру η -фазы не представляется возможным, поскольку для нее наблюдается ограниченное число сильно размытых дифракционных отражений. Отсюда напрашивается вывод, что вместо формулы (7), которая справедлива для кристаллических объектов с функцией координат атомов, надо использовать формулу (1), применяемую в методе РРА для расчета межатомных расстояний. Тем не менее, появление характерного для η -фазы дифракционного пика при малых углах и примерно удвоенный параметр ячейки *с* по сравнению с анатазом (табл. 2) возможно только в случае квазислоистой структуры, которая получается при «вырезке» одного слоя координационных полиэдров TiO₆ из структуры анатаза (рис. 8а).

Моделирование кристаллической структуры η -фазы при условии корректных межатомных расстояний позволило выделить пр. гр. *Pmm2* ромбической сингонии и разместить атомы по позициям этой группы симметрии. Согласно предложенной модели строения (рис. 8б), отдельные полиэдры титана становятся пятикоординированными, т.е. не исключается дефектность кристаллографических позиций структуры. Данные спектроскопии XAFS (EXAFS/ XANES) действительно свидетельствуют о вариации межатомных расстояний в октаэдре TiO₆ и указывают на присутствие полиэдров TiO₅, что не наблюдается для структуры анатаза [33].



Рис. 7. Дифрактограммы нано-анатаза (рентгеновское излучение) (а) и кристаллического анатаза (б), *η*-модификации (рентгеновское излучение) (в) и *η*-модификации (рентгеновское синхротронное излучение) (г).

Нано <i>η</i> -модификация (обобщенные рентгенометрические данные)			Нано-анатаз			Анатаз (JCPDS 89-4921)					
20°	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	hkl	2θ°	<i>d</i> , Å	I, %	hkl	20°	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	hkl
~4.3÷~5.3	$\sim \!\! 17 \dot{\div} \! \sim \!\! 21^*$	100	001	-	-	-	-	-	-	-	-
25.30	3.52	40÷60	102	25.36	3.51	100	101	25.281	3.520	100	101
~30.50÷~33.05	~2.70÷~2.93*	10÷20	007	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	36.946	2.431	10	103
37.85	2.375	~10	008	38.15	2.357	25	004	37.800	2.378	20	004
-	-	-	-	-	-	-	-	38.575	2.332	10	112
48.05	1.890	15÷25	020,	47.97	1.895	30	020	48.049	1.8920	35	020
54.15	1.692	~10	0010	54.47	1.683	25	105	53.890	1.6999	20	105
-	-	-	1.0.10	-	-	-	-	55.060	1.6665	20	211
62.30	1.489	~10	-	62.30	1.489	15	123	62.119	1.4930	4	123
-	-	-	126	-	-	-	-	62.688	1.4808	14	204
Параметры ячейки, Å: a=3.778(6), c=18.93(2) (*d=17.36 Å. 2.710 Å)			Γ	Іараметрь a=3.785(7	ы ячейки,), <i>с</i> =9.40(Å: 2)		араметры 3.7844(6),	ячейки, л <i>с</i> =9.513(Å: (2)	

Таблица 2. Рентгенометрические данные для нано-анатаза, нано- η -модификации и анатаза

Вид дифрактограммы наноразмерного анатаза (рис. 9а), полученной объединением ряда отражений, характерных для объемного анатаза (табл. 2, рис. 7б), совпадает с экспериментальной дифрактограммой (рис. 7а). Аналогично вид рассчитанной по предложенной модели структуры дифрактограммы наноразмерного *η*-TiO, (рис. 9б) не противоречит экспериментальной (рис. 7в).

Таким образом, кристаллохимическое моделирование строения наноразмерной η -фазы, основанное на понятии базисной структуры и производных от нее (см., напр., [34]), оказалось не только полезным, но и единственно возможным в данном случае.





Рис. 8. Сочленение координационных полиэдров в структуре анатаза (а) и возможное – в структуре *η*-фазы (б).



Рис. 9. Рассчитанные дифрактограммы анатаза (а) и η-фазы (б).

Состав образцов и состав фаз. В связи с тем, что подавляющее большинство отражений η -фазы и анатаза совпадают, возникает проблема их разделения и установления однофазности или двухфазности полученных образцов. В работе [31] отмечено, что отсутствие дифракционного рефлекса с $d\sim2.4$ Å ($2\theta\sim37^{\circ}$ для CuK α) и асимметрия пика с $d\sim3.5$ Å ($2\theta\sim25^{\circ}$ для CuK α) в сторону меньших углов говорит об однофазности образца с η -фазой. Асимметрия пика с $d\sim3.5$ Å в сторону больших углов, наряду с появлением отражения с $d\sim2.4$ Å, является признаком его двухфазности (анатаз + η -фаза).

Для теоретического анализа дифрактограмм двухфазных смесей и экспериментального определения количественного содержания анатаза и η-фазы в образце можно воспользоваться разработанной вспомогательной программой «Technol-1» [35], позволяющей получать линейную комбинацию исходных дифрактограмм однофазных образцов (заметим еще раз, что применение профильного анализа для количественного анализа образцов в данном случае не представляется возможным).

Следующая задача – определение состава η-фазы и получение ответа на вопрос: является ли эта фаза полиморфной модификацией анатаза?

При синтезе наноразмерных фаз оксида титана(IV)

сульфатным способом [1] первой стадией является гидролиз $TiOSO_4$ · xH_2SO_4 · yH_2O (для получения η -фазы и анатаза) или $TiOSO_4$ · $2H_2O$ (для получения анатаза). Известно [36], что титанил-ионы в водном растворе образуют гидроксокомплексы, в которых атомы титана связаны через оловые мостики, а при термическом гидролизе происходит переход оловых мостиков в оксо-связи.



Такой продукт гидролиза по брутто-составу примерно соответствует TiO(OH)₂, и его называют метатитановой кислотой H₂TiO₃. Это одна из возможных кислот общего состава H₂Ti_xO_{2x+1} (Ti_xO_{2x-1}(OH)₂), где *x*=1), которые могут содержать разное количество молекул воды: H₂Ti_xO_{2x+1}·*n*H₂O (Ti_xO_{2x-1}(OH)₂·*n*H₂O. Фактически, часть основных групп в полиионе может быть замещена на структурные группы, содержащие серу, образуя продукт полимеризации в виде цепей разной мерности, включающих группы OH⁻, HSO₄⁻ и/или SO₄⁻²) и воду.



Необходимо отметить, что метатитановая кислота $H_2 TiO_3$ и анатаз имеют одинаковый мотив строения, а рутил и анатаз отличаются количеством групп Ti–O. Отсюда следует, что в зависимости от *x* титановой кислоты $H_2 Ti_x O_{2x+1}$ ($Ti_x O_{2x-1}(OH)_2$) могут быть получены разные модификации оксида титана(IV) (например, при *x*=3 в процессе дегидратации образуется брукит) [31].



После окончания низкотемпературного (<100°С) гидролиза разной длительности второй стадией является коагуляция образовавшихся продуктов водными растворами галогенидов (например, KCl), фильтрация осадка, промывка его водой (до отсутствия в промывных водах ионов титана(IV) и сульфат-ионов) и ацетоном, сушка в сушильном шкафу [37–40]. Гидратированный диоксид титана (ГДТ) – Ti⁴⁺O_{2-x/2}(OH)_{1-x}·nH₂O (*n*~1) [31], который часто является примесной аморфной фазой на дифрактограммах образцов с анатазом и η-фазой

в случае их неоднофазности, не содержит групп с серой, но они могут и частично замещать группы ОН⁻, образуя твердый раствор замещения. Эти гидратированные и аморфные оксиды титана(IV) иногда описываются как $Ti(OH)_4$, H_2TiO_3 , H_4TiO_4 , однако в литературе нет доказательств корректности этих формул, так как состав фазы зависит от метода синтеза и условий сушки образцов, которые могут содержать разное количество молекул воды [31].

Согласно рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), в образцы с анатазом может входить до 11.53% SO_4^{2-} (группы SO_4^{2-} и HSO_4 различить нельзя), а в образцы с η-фазой – до 20.53% SO_4^{2-} (дополнительно в образцах содержится малое количество неконтролируемых примесей и примесей от исходных реагентов), т.е. содержание серы больше в образце с η-фазой (здесь и в дальнейшем сравниваются образцы, изученные одной и той же методикой в рамках одного метода). Необходимо отметить, что содержание серы может быть существенно уменьшено тщательной промывкой образцов водой [31] (табл. 3).

Основные различия между образцами диоксида титана связаны со спектрами кислорода, которые входят в разные группировки (табл. 3).

Образец	Доля компонент в пиках образцов, %							
	Ті 2р3/2, эВ	O 1s, 9B	С 1s, эВ	S 2р, эВ				
анатаз	459.2 В форме ТіО ₂	530.8 Связь Ті-О (20%) 532.4 Адсорбированные ОН- и СО ₃ ²⁻ (79%)	288.7 CO ₃ ²⁻ (8%) 284.8 Связь С-С (68%) 285.8 С. О. С. (22%)	В форме SO ₄ ²⁻ *				
	(8 at.% 11)	(36 at.%O)	С–О–С (23%) (52 ат.% С)	(3.5 at.%8)				
n daza	459.1 В форме ТіО ₂	530.4 Связь Ті-О (45%) 532.0	288.4 CO ₃ ²⁻ (4%) 284.8	В форме SO ₄ ²⁻ *				
п-фаза	(11 ar.% Ti)	Адсорбированные ОН- и СО ₃ ²⁻ (54%) (41 ат.% О)	Связь С-С (96%) (36 ат.% С)	(10 ar.%S)				

Таблица 3. Спектральные характеристики поверхности образцов (по данным РФЭС)

*Группы SO₄²⁻ и HSO₄⁻ не различаются

Изучение образцов методом ИК–спектроскопии подтверждает присутствие в них сульфатных групп, кроме того, обнаруживаются гидроксильные группы и вода [41–47].

Полосы поглощения в ИК – спектрах в областях 2900–3600 см⁻¹ и 1620–1680 см⁻¹ отвечают валентным колебаниям протонов ОН⁻-групп, участвующих в образовании водородных связей, и деформационным

колебаниям молекул воды, соответственно. Между 1200 и 1010 см⁻¹ наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний химически связанных с ионами титана(IV) сульфат-ионов (1200 см⁻¹) и деформационных колебаний Ті-О-Н (1110–1010 см⁻¹). В области 460–760 см⁻¹ проявляются деформационные колебания групп Ті...ОН и валентные колебания октаэдров ТіО₆ (ниже 600 см⁻¹). Сравнение спектров анатаза и *η*-фазы (рис. 10) показывает, что интенсивность полос поглощения деформационных колебаний связей Ті–О–Н (около 1050–1150 см⁻¹) и Н–О–Н (около 1600–1650 см⁻¹) в спектре с η-фазой больше, чем в спектре с анатазом. По-видимому, это обусловлено бо́лышим по сравнению с анатазом содержанием ОН⁻-групп на поверхности частиц с η-модификацией (рис. 10), что совпадает с данными [31].

Итак, на поверхности наночастиц оксида титана(IV) находятся группы ОН⁻, SO₄⁻⁻ (HSO₄⁻) и молекулы воды, причем содержание этих ионов больше в образцах с η-фазой.

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) подтверждено присутствие молекул воды в образцах с оксидами титана(IV) (рис. 11).



Рис. 10. ИК-спектры образцов, содержащих η-модификацию (1) и анатаз (2) [47].



Рис. 11. Кривые ДСК для образцов с анатазом (а) и η-фазой (б).

Эндотермические эффекты при 93.2°С и 116.4°С (рис. 11а,б) отвечают за удаление адсорбированной воды из образца с анатазом и η-фазой, соответственно, а при 568.3°С (образец с анатазом), 524.6°С и 538.2°С (образец с η-фазой) идет процесс удаления хемосорбированных ОН-групп и групп сульфатного компонента (рис. 11б). Разная температура и разная подынтегральная площадь эндотермических пиков при низких температурах свидетельствует о большем содержании внутриструктурной воды в η-фазе и слабосвязанной – в анатазе [43]. Не исключено, что молекулы воды с размером ~3 Å могут находиться в каналах кристаллической структуры анатаза, имеющие те же размеры (рис. 8а), а также в каналах и межслоевом пространстве предполагаемой квазислоистой структуры *n*-фазы (рис. 8б). В пространстве между слоями О-О структуры η-фазы могут находиться и серусодержащие, связывающие атомы кислорода с образованием тетраэдра SO₄. Экзотермический эффект при 485.0°С связан, по всей видимости, с кристаллизацией аморфного анатаза.

Данные ДСК полностью согласуются с дифрактограммами образцов после их термической обработки (рис. 12).

На дифрактограммах исходного образца с анатазом (рис. 12а-1) установлено присутствие очень малого количества фазы β-ТіО,, судя по характерным дифракционным отражениям при 20 ~ 15°, ~28° и ~45° (JCPDS № 46-1238), а в образце с *η*-фазой (рис. 13б-1) наблюдается рефлекс при 20 ~ 11-12°, ответственный за аморфный гидратированный диоксид титана (ГДТ). Данные образцы демонстрируют разное температурное поведение. Отжиг образцов с нано-анатазом (пр. гр. І4/тт) в течение 1 ч при 160°С (рис. 12а) приводит к образованию аморфной фазы TiO_{2-x/2}(OH) с размытым пиком при 2θ ~ 11°. В области средних температур (>400°С) происходит кристаллизация анатаза: увеличивается число дифракционных отражений за счет расщепления размытых рефлексов (фазовый переход от пр.гр. I4/mmm к пр. гр. I4 /amd) (рис. 7а,б), а при 1000°С на дифрактограмме присутствуют только дифракционные отражения рутила (а=4.593, c=2.959 Å, пр. гр. Р4./mnm; JCPDS № 89-4920). Следовательно, происходит полиморфный фазовый переход метастабильной модификации со структурой анатаза в стабильную модификацию со структурой рутила.



Рис. 12. Дифрактограммы образцов, содержащих диоксид титана со структурой анатаза (a) (исходный – 1, отожженный в течение 1 ч при 85°C – 2 и при 160°C – 3) и η-фазу (б) (исходный – 1, отожженный в течение 1 часа при 100°C – 2, 200°C – 3, 300°C – 4 и 400°C – 5).

Отжиг двухфазного образца (η -фаза + аморфный ГДК) (рис. 12б) приводит к уменьшению интенсивности и сдвигу в сторону больших углов характерного для η -фазы отражения при малых углах (от $d\sim18$ Å к $d\sim15$ Å), который затем исчезает при 400°С. При ~100°С исчезает дифракционное отражение, ответственное за ГДТ, при ~200°С появляется аморфная фаза TiO_{2-x/2}(OH)_x, содержание которой увеличивается с увеличением температуры до 300°С, и из которой при дальнейшем отжиге (≥400°С) начинает формироваться нано-анатаз. При 1000°С на дифрактограмме присутствует смесь двух фаз: анатаза (~80%) и рутила (~20%) [48].

Результаты изучения этого образца η -фазой методом ИК-спектроскопии подтверждают удаление воды при увеличении температуры отжига (рис. 13). Отсюда следует, что кристаллическая структура η -фазы стабилизируется молекулами воды (не исключено, что и группами SO₄²⁻), которые находятся в межслоевом пространстве и способствуют образованию квазислоистой структуры с большим параметром ячейки *с*. Он уменьшается с уменьшением числа молекул воды (вероятно, и с уменьшением содержания групп SO₄²⁻). Другими словами, строение η-фазы можно представить в виде интеркалата: слои из октаэдров TiO₆ (возможно, частично и TiO₅) со строением, близким к анатазу, между которыми располагаются молекулы воды, связанные с атомами кислорода из окружения титана водородными связями. Полученные результаты согласуются с данными для известных оксидов титана(IV): H₂Ti₅O₁₁·H₂O -Ті₅О₀(ОН), Н₂О (JCPDS № 44-0131) и Н₂Ті₅О₁, ЗН₂О - Ті₅O₀(OH), ЗН₂O (JCPDS № 44-0130) с параметрами ячейки a=20.00, b=3.763, c=14.99 Å, b=124.01° и a=23.4, b=3.749, c=15.02 Å, β=117.16°,соответственно (пр. гр.C2/m); Ti₄O₇(OH)₂·0.25H₂O (JCPDS № 38-0700) и Ті₄О₇(OH), Н₂О (JCPDS № 38-0699) с параметрами a=16.20, b=3.74, c=12.09 Å, β=105.7° и a=19.88, b=3.735, c=12.029 Å, β=114.9°, соответственно. С другой стороны, известны фазы TiO, и Ті_{0.98}О_{1.892}(ОН)_{0.108} (ISCD 80841) со структурой рутила с практически одинаковыми параметрами ячейки.



Рис. 13. ИК-спектры образца с η-фазой: без термической обработки (1), после отжига при 180°С (2) и при 1000°С (3).

Таким образом, составы образцов с анатазом и η-фазой по результатам исследований могут быть записаны в общем виде $[TiO_{2-x/2} (OH)_x nH_2O]@(OH,SO_4,(HSO_4),H_2O)$ (x≥0). Каждая фаза (анатаз или η-фаза) содержит конкретное количество структурных групп и молекул воды, т.е. составы «ядра» наночастиц фазы, которая характеризуется кристаллической структурой (в квадратных скобках), и ее аморфной «оболочки» (в круглых скобках) разные. В работе [31] отмечено, что химическая формула синтезированной сульфатным способом η-фазы содержит некоторое количество серы (возможно, в виде SO₄²⁻), которая в процессе промывания и нейтрализации образца замещается на гидроксильные группы, т.е. согласно предложенному описанию, должна образоваться фаза [TiO_{2-x/2}(OH)_x·nH₂O]@(OH,H₂O). Фактически аналогичный состав приписывается гидратированному оксиду титана(IV) – $TiO_{2x/2}(OH)_{x} \cdot nH_{2}O$ [31], а также $TiO_{1,0}(OH)_{0,2}$ $\cdot nH_{2}O$ с искаженной структурой анатаза, включающим ОН и Н₂О и часть ОН на поверхности - [TiO₁₉(OH)₀₁ ·*n*H₂O] @(OH)₀₁ [49]. Группы OH⁻ могут быть частично замещены на сульфато-группы при использовании сульфатного способа получения. Необходимо отметить, что есть гидроксиды титана определенного состава (например, [TiO, H,O]), оксигидраты с группами ОН⁻ (например, [TiO_{2-x/2}(OH)_x]) и гидратированные оксиды, в которых отсутствует стехиометрическая связь воды в оксиде – ГДТ [49, 50].

Все эти данные позволяют выделить группу наноразмерных структур оксидов титана(IV) общего состава $Ti^{4+}O_{2-x/2}(OH)_x \cdot nH_2O$ (x ≥ 0), со структурным мотивом анатаза (с $d \sim 3.5$ Å), с одной стороны, а, с другой стороны, дают возможность сделать заключение: η -фаза не полиморф TiO_2 , а псевдополиморф – сольват (гидрат) диоксида титана. Фазы $TiO_{2-x/2}(OH)_x \cdot nH_2O$ с одинаковыми значениями x и n (x ≥ 0) могут, в свою очередь, образовывать свои полиморфные модификации.

Образец с *η*-фазой можно получить не только гидролизом сульфата титанила TiOSO, xH, SO, yH,O, но и гидролизом водного раствора TiOSO, 2H, O в присутствии таких кислот, как HClO₄, HNO₂ и H₂SO₄, причем без кислот или с кислотой СН, СООН образуется анатаз, а в присутствии Н₃PO₄ диоксид титана не формируется*. Эти экспериментальные данные свидетельствуют о том, что области существования *п*-фазы и нано-анатаза контролируются величиной рН реакционной системы: в ряду CH₂COOH>H₂PO₄> H₂SO₄>HClO₄>HNO₃ уменьшается pH (при одинаковой концентрации раствора). Полученные данные не противоречат результатам работы [51]: из раствора состава [Ti(OH), (OH₂)_{6-x}]^{4-x} в твердый осадок выделяется анатаз при x = 4, брукит при x = 3 и рутил при x = 2. Значениями x можно управлять, меняя pH раствора или концентрацию кислот [1]: при $C_{HCl} < 2 M$ образуется аморфное вещество, при $C_{HCl} = 2 M$ – анатаз+рутил, при $C_{HCl} = 2.5 M$ – рутил, а при $C_{HCl} = 4 M$ опять имеет место аморфное состояние.

Субструктура и микроструктура

<u>Рентгенография.</u> Область когерентного рассеяния (ОКР) – характерная область наночастиц вещества, имеющих правильное кристаллическое строение, на которых рентгеновские лучи рассеиваются когерентно независимо от других таких же областей (на рис. 4а область с черными кружочками). Размер ОКР (величина D) в большинстве случаев отождествляют со средним размером кристаллитов (величина L), а размер кристаллитов иногда приписывают размерам наночастиц (величина N).

Оценку величины ОКР чаще всего проводят по формулам:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_D} \cos \theta_{hkl} \tag{13}$$

β_D – интегральная ширина дифракционной линии, либо с поправкой на инструментальное расширение

$$D = \frac{K\lambda}{\left[\left(\beta_D^2 - \beta_{ucomp}^2\right)^{1/2}\cos\theta_{hkl}\right]}$$
(14)

где K – постоянная Шеррера, зависящая от формы частицы и символа *hkl*, которая может быть рассчитана или визуально определена (например, по данным электронной микроскопии), λ – длина волны, θ – угол дифракционного пика.

В формулах (13), (14) величины β могут быть заменены на величину F_{WHM} (полная ширина пика на половине высоты), причем $F_{WHM} \neq \beta_D$. Заметим, что корректное определение величины ОКР возможно лишь при условии монодисперсности нанообъектов. Тем не менее, эти формулы довольно широко используются для оценки размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния) от ~5 нм до нескольких мкм (для задач сравнения образцов между собой могут быть и меньшие размеры), несмотря на большие ошибки, особенно в области малых углов.

В табл. 4 приведены рассчитанные по формуле (14) средние размеры ОКР (величина D) для образцов с анатазом (рис. 12а-1) и η -фазой (рис. 12б-1), которые намного меньше у образца с η -фазой.

Анализ значений D, рассчитанных для разных дифракционных отражений (табл. 2), показывает их практическое равенство для анатаза (D=8.4 Å, 8.6 Å, 8.0 Å, соответственно, для отражений 101, 004, 200) и отличия для η-фазы (D=5.0 Å, 3.4 Å, 4.8 Å, соот-

^{*}Кузьмичева Г.М., Гайнанова А.А. Способ получения наноразмерной модификации η-ТіО₂. Заявка на патент № 2014137971.

Образец	<i>D</i> , нм	<i>L</i> , нм	<i>N</i> , нм	$A_{\rm byt}/A_{\rm CM}$, m ² / Γ	<i>V</i> , см ³ /г	
					$V_{ m yhfi}$, см $^3/\Gamma$	$V_{ m HII}$, см $^3/\Gamma$
η-фаза	5.0(2)* 4.2(2)** (□=0.155%)	5.5–9.0	$N_{\rm CM} = 150$ $N_{\rm EPT} = 140$ $N_{\rm CPM} = 100-250$ $N_{\rm IIPM} = 5.5-50$ $N_{\rm IIPM} = 20.28$	3.63(4)/3.33	0.0008	0.0068
анатаз	8.4(4)* 7.8(4)** (□=0.030%)	3.0-8.0	$N_{\text{CMVP}} = 90$ $N_{\text{EMV}} = 90$ $N_{\text{EMV}} = 40$ $N_{\text{COM}} = 30-100$ $N_{\text{TOM}} = 9-50$ $N_{\text{MVP}} = 18.6, 28.4$	36.5(4)/16.5	0.013	0.84

Таблица 4. Характеристики субструктуры и микроструктуры изученных образцов с анатазом (рис. 12а-1) и η-фазой (рис. 12б-1)

* расчет по формуле (13)

** расчет по формуле (14)

ветственно, для отражений 102, 008, 200), что говорит в пользу сферических (анатаз) и пластинчатых (η-фаза) форм кристаллитов (эффекты 4, 5, *paзden 2*), что косвенно подтверждает предложенное квазислоистое строение η-фазы (рис. 8б).

Разные величины ОКР, определенные для разных отражений, не исключают разную степень упорядоченности кристаллических плоскостей ((001) и (102) для η -фазы, табл. 2) и присутствие вблизи границы кристаллита (102) аморфного строения, что можно объяснить разной реакционной способностью плоскостей кристаллической структуры. На поверхности (101) структуры анатаза (соответствующая плоскость η -модификации (102)) с $d\sim$ 3.5 Å соотношение свободные/замкнутые связи Ti–O наибольшее, т.е. именно эта плоскость будет наиболее реакционно активной и «захватывать» бо́льшее количество функциональных групп.

Как было отмечено выше, избыточная поверхностная энергия и неполная координация атомов на поверхности неизбежно приводит возникновению микронапряжений и к уширению пиков:

$$\beta_{\varepsilon} = 2\varepsilon t g \theta_{hkl}$$
 (Стокс–Уилсон) (15)

где $\Box = \Delta d/d$ – относительная микродеформация кристаллической структуры в направлении *<hkl>*, связанная с усредненной деформационной вариацией межплоскостных расстояний *d*.

Формулы (13), (14) и (15) можно использовать в том случае, если уширение вызвано только одним из эффектов (малые размеры или микронапряжения) или известны их вклады в общее уширение, что априори часто бывает неизвестно, либо анализом многих дифракционных отражений ($\beta_D \sim 1/\cos\theta_{hkl}$, $\beta_{--} \sim tg\theta_{hkl}$, $\beta_H \sim \sin^2\theta_{hkl}/\cos\theta_{hkl} -$ уширение дифракционного пика, вызванного негомогенностью твердого раствора) с использованием аппроксимирующих аналитических функций для описания профи-

ля дифракционного рефлекса.

В зависимости от функций, которыми аппроксимируются профили дифракционных отражений, общее уширение, вызванное малыми размерами кристаллитов и микронапряжениями, можно представить в виде:

$$\beta = \beta_D + \beta_\varepsilon \tag{16}$$

$$\boldsymbol{\beta} = \left(\boldsymbol{\beta}_D^2 + \boldsymbol{\beta}_\varepsilon^2\right)^{1/2} \tag{17}$$

В графическом методе определения *D* (Уильямсон-Холл) профили описываются либо функцией Лоренца

$$\beta\cos\theta = \frac{\lambda}{D} + 4\varepsilon\sin\theta \tag{18}$$

либо функцией Гаусса

$$\beta^2 \cos^2 \theta = \left(\frac{\lambda}{D}\right)^2 + \left(4\varepsilon \sin \theta\right)^2 \tag{19}$$

в общем случае они могут быть представлены в виде прямой линии y=b+kx.

Если при построении прямой экспериментальные точки не образуют прямую линию или прямая линия имеет отрицательный наклон, получаемые значения *D* и П некорректны: либо частицы не имеют изотропную форму, либо микронапряжения в разных направлениях имеют разные величины.

Отсюда следует, что применение той или иной формулы требует знания функции, которая описывает дифракционный пик. Для обработки дифрактограмм изученных образцов использована созданная программа, которая позволяет описать профили дифракционных пиков аморфных или наноразмерных объектов разными функциями (в нашем случае, функция Лоренца) с их корректировкой (учет фона, разделение накладывающихся пиков, восстановление формы рефлекса, что очень важно для η-фазы). Оценка средних размеров ОКР и величины напряжений проведена по формуле (17), согласно которой образцы имеют разные значения є (табл. 4), причем бо́льшая величина выявлена у η-фазы.

Метод Уоррена-Авербаха, описывающего дифракционный пик с помощью рядов Фурье, не требует знания функций описания профиля, зато появляется возможность не только оценки размера кристаллитов, но и их распределения по размерам. Так, в работах [31, 52] этот метод применен для определения распределения кристаллитов (областей когерентного рассеяния) по размерам (по величине *D*) в образцах с анатазом и η-фазой, полученными также гидротермальным методом с использованием сульфата титанила. Значения D, рассчитанные по формуле (14), но с величиной F_{WHM} , оказались ~ 7 нм для анатаза и ~1–5 нм для η-фазы [31, 52], что не противоречит аналогичным данным образцов, приведенным в табл. 4. Очень малые размеры кристаллитов η-фазы, фактически соизмеримые с размерами элементарной ячейки, представляют собой полупроводниковые квантовые точки, т.е. низкоразмерные системы.

<u>Метод</u> комбинационного рассеяния света (КРС). Для лучшего понимания строения фаз был использован метод КРС, идентифицирующий их по характеру локальной симметрии химических связей. Спектр КРС образца с η -фазой по набору полос ~156 см⁻¹ (E_g), 415 см⁻¹ (B_{1g}), ~506 см⁻¹ ($A_{1g} B_{1g}$) и 625 см⁻¹ (E_g) свидетельствует о близости локального порядка связей к структуре анатаза (рис. 14).



Рис. 14. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) анатаза (1) и η-фазы (2).

В спектрах выявлены полосы при 297-314 см-1 (аналогичные полосы были найдены в спектрах образцов титанатов), 910-940 см-1 (можно отнести к колебаниям концевых связей Ті-О). Ширина полос в спектрах КРС образцов с η-фазой и их сдвиг пропорциональны размерам нанокристаллов, которые больше у анатаза. По размытости форм полос и слабой интенсивности (особенно при 506 см-1) частицы η-фазы являются аморфными и нанокристаллическими. Уширенную и асимметричную форму полосы при 156 см⁻¹, обычно связывают с беспорядком в расстояниях Ті-О октаэдра ТіО₆ по причине низкой размерности частиц и реконструкции их поверхности за счет реакции сульфатизации и гидратации [51-55]. В работе [52] полосу в области 400-425 см⁻¹ считают индикатором аморфного состояния продукта. Полосы при 85 см⁻¹ и ниже отвечают, вероятно, бозонным колебаниям, связанным с упругими колебаниями в неоднородностях структуры или с какими-то слабыми, возможно, межионными взаимодействиями кислородсодержащих группировок в титан-кислородной сетке. Оценка размера нанообъектов в образцах, выполненная по методике [29], привела к значениям ~8 нм и ~5 нм, соответственно, для анатаза и η -фазы, что не противоречит размерам L(D) (табл. 4).

<u>Малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР).</u> На рис. 15 показана функция распределения наночастиц диоксида титана, полученных сульфатным методом [56], по методу МУРР, рассчитанная по модели в приближении полидисперсных сферических наночастиц.

В образце с анатазом (рис. 12а-1) присутствуют две фракции со средним размером наночастиц первой фракции 9.3 нм и второй – 14.2 нм. В образце с η-модификацией (рис. 12б-1) также присутствуют две фракции с приблизительно теми же размерами: 10 нм и 14 нм (табл. 4).

<u>Сканирующая электронная микроскопия.</u> По данным СЭМ (рис. 16) агломераты в образцах состоят из частиц меньшего размера, с одной стороны, и объединяются в более крупные образования (агрегаты), с другой, т.е. строение данных объектов носит фрактальный характер.



Рис. 15. Объемное распределение по размерам (радиусам сфер) наночастиц диоксида титана со структурой η-фазы (а) и анатаза (б) (по данным [56]).





Рис. 16. Фотографии микроструктуры (СЭМ) образца с анатазом (а) и η-модификацией (б).

Основываясь на полученных данных (табл. 4), можно сделать вывод, что частицы в образце с η-фазой более склонны к агломерированию по сравнению с образцом, содержащим анатаз.

<u>Сорбционная емкость образцов по азоту при</u> <u>–196°С.</u> Удельная поверхность, определенная по методу Брунауэра - Эмметта - Теллера – БЭТ ($A_{\text{БЕТ}}$) и сравнительному методу – СМ ($A_{\text{СМ}}$) [57], оказалась больше у образца с анатазом по сравнению с образцом с η-фазой (табл. 4). Значительные отличия между величинами удельной поверхности, определенными разными методами, можно объяснить наличием достаточного большого объема микропор, заполняющихся по объемному механизму. Поэтому при анализе размеров частиц учтены данные удельной поверхности, полученные с помощью СМ как более корректного для определения величин поверхности, на которой происходит послойная адсорбция азота (табл. 4).

Объемы нанопор $V_{\rm HII}$ (поры диаметром менее 100 нм) и ультрананопор $V_{\rm уHII}$ (поры диаметром менее 2 нм, заполняющиеся по объемному механизму в области малых давлений азота), рассчитанные по формулам, приведенным в работах [58–60], свидетельствуют о ме́нышей величине объемов пор у образцов с η-фазой по сравнению с анатазом (табл. 4).

Расчет размеров частиц, на поверхности которых

происходит адсорбция азота, проведен по формуле

$$N = \frac{K_{y}}{\rho A}$$
(20)

где *N* – средний размер частиц, *K_q* – фактор формы частиц: 6 – для кубической и сферической формы, 4 – для призм и круглых стержней, 2 – для пластин), *ρ* – плотность материала, *A* – удельная поверхность материала.

На рис. 17а и 17б представлены изотермы адсорбции азота исследуемых образцов при -196°С.

Петли гистерезиса, характерные для изотерм типа IV по классификации ИЮПАК [61], связаны с капиллярной конденсацией азота в пористом (межчастичном) пространстве материалов. Для анатаза (рис. 17а) наблюдаются петли гистерезиса, близкие к типу H1, характерные для глобулярных моделей, поэтому K_{u}^{-} =6 (20). Образец с η-модификациями (рис. 17б) отличается петлей гистерезиса типа H3, который характерен для адсорбции азота в щелевидных порах между плоско-параллельными частицами (K_{u}^{-} =2) (табл. 4), что является еще одним подтверждением предложенного строения η-фазы (рис. 8б).

Высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия (ВРЭМ). Для изучения тонких деталей микроструктуры проводили электронно-микроскопические исследования образцов в режиме высокого разрешения (рис. 18). Анализ изображений, полученных от образца с η-фазой, подтвердил, что основная масса наночастиц находится в аморфном состоянии (рис. 18а), а на фоне аморфной структуры наблюдается контраст от наночастиц с размерами L = 5.5-9.0 нм. Каждая частица образца с анатазом состоит из наночастиц сфероидальной формы (рис. 18б), причем размер подавляющего числа наночастиц L = 3-8 нм, т.е. величины D = 8.4(4) нм и L = 3-8 нм находятся в одном интервале значений (табл. 4).



Рис. 18. Фотографии микроструктуры наночастиц оксида титана(IV): образец с η-фазой (а) и образец с анатазом (б) (по данным ПЭМ [56]).

Кристаллические наночастицы меньшего размера, которые обусловливают сильное уширение рефлексов на дифракционной картине (рис. 12б-1), на изображениях высокого разрешения практически не выявляются из-за фона аморфной фазы. Итак, η-фаза с аморфной составляющей характеризуется величиной D = 5.0(2) нм, которая несколько меньше размеров наночастиц с L = 5.5–9.0 нм. Следовательно, отдельные наночастицы могут состоять из нескольких кристаллитов с некогерентными границами, что не исключает наличия дефектной области (дефекты упаковки, границы субзёрен, малоугловые границы, плоскости двойникования и т.д) в η-модификации оксида титана(IV), для которого D < L (рис. 6а, в) (эффект 7, *раздел 2*).

Сопоставление среднего размера наночастиц, полученного разными методами (табл. 4), показывает, что метод МУРР заметно завышает его значение в сравнении с методами микроскопии. Возможно, подавляющее большинство частиц в образцах находится в ассоциированном состоянии с расстоянием между нанообъектами менее 2 нм.

Не исключено также, что содержание воды в образцах с анатазом и η-фазой, находящейся на поверхности наночастиц, является одним из основных факторов, оказывающих влияние на средние размеры областей когерентного рассеяния (*D*), кристаллитов (*L*) и наночастиц ($N_{\rm C3M}/N_{\rm CM}$, по данным СЭМ и СМ), удельной поверхности ($A_{\rm E3T}/A_{\rm CM}$, по данным БЭТ и СМ) и удельном объёме нано- и ультрананопор ($V_{\rm HII}/V_{\rm YHII}$). С увеличением количества воды уменьшаются величины *D* ($D_{\rm анатаз} > D_{\rm \eta-фаза}$), $A_{\rm E3T}/A_{\rm CM}$ ($A_{\rm E3T}/A_{\rm CM}$ (анатаз) $> A_{\rm E3T}/A_{\rm CM}$ (η -фаза)) и $V_{\rm HII}/V_{\rm YHII}$ ($V_{\rm HII}/V_{\rm YHII}$ (анатаз) $> V_{\rm HII}/V_{\rm YHII}$ (η -фаза)) и увеличиваются значения *L* ($L_{\rm анатаз} < 0$)

 $L_{\eta-\phi_{a3a}}$), N_{CM}/N_{CM} (N_{CM}/N_{CM} (анатаз)< N_{CM}/N_{CM} ($\eta-\phi_{a3a}$)). Надо отметить, что изменяя условия сульфатного синтеза, можно получить для оксидов титана(IV) со структурой анатаза и $\eta-\phi_{a3b}$ другие значения характеристик суб- и микроструктуры, но представленные выше соотношения между ними сохраняются.

3.2. Образцы с η-модификацией

Если для образцов с наноразмерным анатазом дифрактограммы примерно одинаковы (рис. 5в, 7а, 12а) и отличаются только размерами ОКР и присутствием или отсутствием примесной аморфной фазы ГДК, то дифрактограммы образцов с η-фазой (для сравнения выбраны два образца – *образец 1* (рис. 19а) и *образец 2* (рис. 19б), содержащих η-фазу, полученные в разных условиях гидролиза – температуры и продолжительности) имеют разный вид, обусловленный положением пика при малых углах 2θ (рис. 19).

Это совпадает с данными [31]: на дифрактограммах образцов с η -фазой все дифракционные отражения более или менее стабильны, за исключением отражения при малых углах, рентгенометрические данные которого весьма подвижны – величина *d* (межплоскостное расстояние) меняется от ~15 Å до ~25 Å.

Из анализа дифрактограмм следует также, что предполагаемая элементарная ячейка η -фазы в разных образцах имеет разные значения параметра *c*, рассчитанного в предположении сверхструктуры к анатазу (с ~ 21, ~ 17 Å, соответственно, для *образцов l* и 2). Полученные различия в параметре *c* указывают на то, что η -фаза представляет собой фазу переменного состава. При этом усредненные значения ОКР η -фазы в этих двух образцах одинаковы: D ~ 4.5 нм – расчет по формуле (14).



Рис. 19. Дифрактограммы образцов с η-фазой: образец 1 (а) и образец 2 (б).

Результаты, полученные методом МУРР [37], свидетельствуют о том, что наночастиц в *образце 1* или нет, или их немного. Наличие широких пиков указывает на то, что образец является аморфным, и основная доля «рассеивателей» обладает размерами, превышающими разрешение прибора (частицы более 40 нм). Из отсутствия сколько-нибудь четкого прямолинейного участка на графике Гинье следует вывод о сильной полидисперсности образца, т.е. наноразмерные неоднородности электронной плотности имеют очень широкое распределение по размерам, и основная их доля представлена частицами с размерами более 60 нм, хотя есть наночастицы и меньшего размера (~20 нм и меньше).

По данным СЭМ, в *образце 1* присутствуют нанообъекты разного размера, подтверждающие их полидисперсность (рис. 20а, б).





Рис. 20. Микрофотографии СЭМ (а) и номограмма (б) распределения по размерам нанообъектов *образца 1* (по данным [37]).

Из электронограмм и электронно-микроскопических изображений (в темном и светлом поле) следует, что *образцы 1* и 2 состоят из агломератов разного размера, а темнопольные изображения, полученные в рефлексе с $d \sim 3.5$ Å (2 θ ~250), указывают на то, что наночастицы диоксида титана включены в аморфную матрицу порошка. Размеры кристаллических областей диоксида титана отличаются: в *образце 1* есть только мелкие наночастицы (<10 нм), а в *образце 2* кристаллические области увеличиваются до ~ 20 нм [37].

На изображениях ВРЭМ *образца 1* видны наночастицы размерами до 5 нм, в различной ориентации относительно подложки (рис. 21а), а геометрический анализ картин Фурье-преобразования от отдельных наночастиц и области *образца 1* (рис. 22б) подтверждает индивидуальность η-фазы (отражение с самым большим межплоскостным расстоянием зафиксировано не было в силу методических причин).

На электронограммах *образца 2* присутствуют точечные рефлексы и наблюдается значительное уменьшение ширины колец, из чего можно судить о наличии в них кристаллических областей бо́льшего размера (зафиксированы удлиненные пластины размером 10 × 50 нм) (рис. 21в), чем в *образце 1* (очередное подтверждение предложенного строения η-фазы и связанный с ним большой параметр ячейки *с*) (рис. 8).

Увеличение размеров кристаллитов от L=2-5 нм (образец 1) до L=5-10 нм (образец 2) и сопоставление их со средними размерами ОКР ($D \sim 4.5$ нм) свидетельствует, во-первых, о большой доли аморфной составляющей в этих образцах и, во-вторых, не исключает и в этом случае присутствия дефектной области (дефекты упаковки, границы субзёрен, малоугловые границы, плоскости двойникования и т.д) в структуре η-фазы.



Рис. 21. Электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения отдельной группы наночастиц оксида титана(IV) *образца 1* (а). Фурье-преобразования от всей площади изображения (б) и крупной наночастицы *образца 2* (в) (по данным [37]).

Вполне возможно, что смещение дифракционного отражения от d~21 Å (*образец 1*) до d~17 Å (*образец 2*) (рис. 19) обязано не только уменьшением содержания молекул кристаллизационной воды (не исключено, что и совместно с группами, содержащими серу), находящихся в межслоевом пространстве квазислоистой структуры η-фазы, но и формами и размерами кристаллитов [30] (эффекты 3,4,5; *раздел 2*).

Таким образом, среди наноразмерных фаз оксида титана(IV) рассмотренных в данной работе составов наблюдаются аморфные, нанокристаллические и кристаллические образования. Безусловно, состояние твердого тела, состав образцов и фаз вместе с составом поверхности наночастиц, кристаллическая и микроструктура образцов должны оказывать влияние на проявление и оптимальные параметры функциональных свойств. Для материалов одного и того же химического состава определенную роль в формировании структуры нанообъектов оказывает технология, поэтому в основу классификации нанообъектов иногда закладывается фактор их происхождения и получения, т.е. предыстория [11]. В свою очередь, характеристиками нанообъектов (размерами, модификациями, составом образцов и фаз, удельной поверхностью и др.) можно управлять варьированием условиями получения [30, 32, 38-40, 62, 63], а отсюда и параметрами свойств.

Выше (разделы 1, 2 и 3) были рассмотрены основные характеристики нанообъектов и наиболее распространенные методы (методики) их определения, которые дополняют друг друга. Однако для решения конкретных задач используются и другие методы: электронный парамагнитный резонанс - ЭПР (информация о природе радикалов и парамагнитных центров, местоположении примесных атомов и др.), фотолюминесцентные исследования (данные о кислородных вакансиях), а также теоретические расчеты по разным моделям и их сопоставление с экспериментом.

4. Адсорбционные и фотокаталитические свойства оксидов титана(IV)

Размерная зависимость наиболее значимых для данного материала свойств позволяет ответить на такие вопросы: относится ли данный материал к классу наноматериалов и при каких размерах структурных элементов достигается максимальный выигрыш свойств у наноматериалов.

С практической точки зрения, диоксид титана со структурой анатаза более предпочтителен по сравнению с другими модификациями, такими, как рутил (a=4.593, c=2.959 Å, пр. гр. $P4_2mnm$) и брукит (a=9.184, b=5.447, c=5.145 Å, пр. гр. Pbca). Одной из причин может быть соотношение свободных связей



рутила (110) (б), брукита (110) (в).

к замкнутым, которое больше у анатаза на поверхности (101) (7.5/6.5) по сравнению с рутилом (3/3) и брукитом (5/5) на поверхностях (110) (рис. 22).

Другой причиной является более высокое положение уровня Ферми у анатаза с шириной запрещенной зоны $\Delta E=3.3-3.4$ эВ по сравнению с рутилом с $\Delta E=3.1-3.2$ эВ. Кроме того, анатаз имеет высокую химическую стабильность, низкую стоимость и нетоксичен.



Адсорбционные свойства. Известно, что неоднородность поверхности наноразмерных твердых тел обусловлена наличием структурных дефектов и функциональных групп различного состава, выступающих в качестве активных центров при адсорбции ионов из растворов [64]. Согласно литературным данным [65], на поверхности диоксида титана присутствуют положительно и отрицательно заряжен-



Рис. 23. Изменение свойств поверхности анатаза при переходе к наноразмерному уровню (по данным [36, 62] (а) и связь адсорбционных свойств анатаза (адсорбент–анатаз – 1 г/л, As^v– концентрация 50 мг/л, время контакта - 3 ч) по извлечению из водных сред As(V) и As(III) с содержанием частиц в образце с размерами D=100 Å, определенным методом Уоррена-Авербаха (по данным [31, 52]) (б).

ные активные центры, что обусловливает полифункциональность свойств сорбентов на основе диоксида титана и расширяет возможности их применения.

Проявление уникальных свойств нано-диоксида титана со структурой анатаза вызвано образованием поверхностных активных гидроксильных групп с высокой реакционной способностью при уменьшении размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния) до 100 Å и ниже (рис. 23а), отсутствующих при размерах (*L*, *D*)>100 Å.

Эти группы самогенерируются при контакте с электролитами (в частности, с водной средой) за счет «квантового размерного эффекта» на полупроводниках с большой шириной запрещенной зоны (3.2 эВ для анатаза, 3.0 эВ для рутила, >3.25 для брукита), что приводит к высокой адсорбирующей способности поверхности диоксида титана.

На рис. 23б представлена связь адсорбционных свойств анатаза с количеством кристаллитов размерами D=100 Å по извлечению ионов мышьяка, вне зависимости от его валентного состояния. Из зависимости видно, что при уменьшении в образце содержания кристаллитов с D=100 Å уменьшается, а затем и вовсе исчезает адсорбционная способность.

По данным [31, 52, 66], образцы, содержащие оксид титана(IV) со структурой анатаза, и, в особенности, с η-модификацией, способны извлекать из водных систем до ПДК ионы никеля, кобальта, стронция, цинка, серебра, меди, ртути, кадмия, таллия,

свинца, марганца, рубидия, цезия, олова, хрома, сурьмы, алюминия, ванадия, мышьяка (III, V), фосфора, селена, теллура, тантала, урана и трансурановых атомов, органические соединения, а также извлекать, концентрировать и сепарировать радионуклиды. Необходимо отметить, что адсорбенты на основе η-фазы эффективно извлекают из водных сред как анионы и катионы, так и нейтральные ионы и молекулы [31].

По данным [31,52], наноразмерная η-модификация диоксида титана превосходит анатаз по адсорбционным свойствам (рис. 24), что объясняют бо́льшей, чем у анатаза, степенью гидратированности (см. *раздел 3* данной работы).

Из рис. 24 видно, что при одних и тех же исходных и конечных концентрациях ионов мышьяка, объеме адсорбента и продолжительности адсорбции степень извлечения мышьяка из большего загрязненнного объема намного больше в случае адсорбента с η-модификацией. Необходимо отметить, что подобных результатов до сих пор никому получить не удалось: несмотря на аналогичный способ получения и одинаковые размерные характеристики η-фазы, вероятно, не достигнуто 100% содержания кристаллитов в образце (определено по методу Уоррена-Авербаха).

Что касается образцов с анатазом, то авторами работ [39, 67, 68] найдено, что степень сорбции (величина R) зависит от вида адсорбента (однофазный или двухфазный образец), растет с увеличением времени сорбции и массы адсорбента, уменьшается при



Рис. 24. Адсорбционная способность анатаза (а) и η-фазы (объем адсорбента 20 см³; время адсорбции 1.5 мин) (б) (по данным [31, 52]).

использовании фильтрации водного раствора через мембранный фильтр (диаметр 0.45 мкм), практически не зависит от освещенности, что исключает роль фотокатализа в сорбционном процессе, и зависит от температуры. Достигнута высокая степень извлечения из модельных водных систем ионов молибдена (99.99%), вольфрама (99.75%), ниобия (99.90%), тан-



Рис. 25. Зависимость степени сорбции (R, %) Nb(V) и Ta(V) от температуры (f – фильтрация через мембранный фильтр, с – центрофугирование в течение 1 мин).

тала (99.90%), фосфора (99.70%), мышьяка (99.95%), сурьмы (99.55%), висмута (99.90%), олова (97.00%), селена (99.20%), теллура (99.15%), причем для ионов молибдена, ниобия, тантала, мышьяка, висмута, олова до ПДК [39].

Из рис. 25 видно, что количество адсорбируемых ионов Nb(V) и Ta(V) сначала уменьшается, а затем увеличивается с ростом температуры от 4°C до 10° C (Nb(V)) или 20°C (Ta(V)) и от 10°C или 20°C до 80° C, соответственно.

Такое поведение предполагает экзотермический характер процесса (в диапазоне 4-10°С для Nb(V) или 4–20°С для Ta(V)). Поверхности оксидов металлов обычно имеют положительный заряд при низких значениях pH (в данном случае pH 0.35). С повыше-

нием температуры от 4 до 10° C (Nb (V)) или от 4 до 20° C (Ta (V)) силы притяжения между оксидом титана(IV) и аналитами ослабевают, и степень адсорбции уменьшается, а в диапазоне от 10 до 80° C (Nb(V)) или от 20 до 80° C (Ta(V)) адсорбционный процесс носит эндотермический характер, поскольку степень сорбции увеличивается с увеличением температуры.

Явной связи величины R с характеристиками сорбента (удельная поверхность, размер наночастиц, области когерентного рассеяния, объем ультра- и нанопор) выявить не удалось, но установлена связь с природой аналита и условиями проведения сорбционного процесса. Надо заметить, что для получения зависимостей между величиной R и характеристиками сорбента необходимо иметь логичный ряд фаз с изменением только одной характеристики при постоянных остальных, что в большинстве случаев не представляется возможным.

Фотокаталитические свойства. Фотокатализаторы на основе TiO_2 имеют преимущества перед другими оксидами за счет высокой физической и химической стабильности, низкой стоимости, легкой доступности, низкой токсичности и отличной фотоактивности. Диоксид титана считается наиболее эффективным фотокатализатором для разложения широкого круга органических и неорганических токсичных веществ (красители, пестициды, гербициды, фенолы, токсины и др.) [69]. Рутил представляет термодинамически стабильную форму, а анатаз демонстрирует более высокую кинетическую устойчивость и демонстрирует более высокую фотокаталитическую активность по сравнению с рутилом и брукитом [70].

На рис. 26 представлена схема фотокаталитического процесса.

Облучение полупроводника светом с энергией возбуждения источника выше энергии запрещенной зоны материала приводит к поглощению фотонов (hv) и переходу электронов (e⁻) из валентной зоны (VB) в зону проводимости (CB), тем самым генери-



Рис. 26. Схема полупроводникового фотокатализатора.

руя положительно-заряженную дырку (h⁺) в валентной зоне (рис. 26). Носители заряда электрон-дырка (h⁺_{VB}⁺e⁻_{CB}), в свою очередь, могут рекомбинировать и рассеивать избыточную энергию по безызлучательному механизму: полупроводник + hv \rightarrow h⁺_{VB} + e⁻_{CB}; e⁻_{CB} + h⁺_{VB} \rightarrow энергия, что снижает общую эффективность процесса фотовозбуждения. Носители заряда, не подвергнутые аннигиляции, могут мигрировать к поверхности катализатора и инициировать вторичные реакции с поверхностью адсорбированных материалов.

Фотовозбужденные электроны в зоне проводимости (CB) могут вступать в реакцию с кислородом с образованием супероксидных или гидропероксидных радикалов е⁻_{CB} + O₂ \rightarrow \cdot O₂⁻, и эти активные формы кислорода могут участвовать в разложении органических загрязнителей. Положительно заряженные дырки (h⁺) в валентной зоне (VB) могут генерировать гидроксильные радикалы: h⁺_{VB} + H₂O \rightarrow \cdot OH + H⁺, которые, в свою очередь, окисляют органические загрязнители (рис. 26), причем под воздействием УФ-света образуются \cdot OH радикалы, которые играют активную роль в фотокаталитической активности [4, 71].

Таким образом, процесс фотокатализа можно разделить на несколько стадий: образование электрон-дырочной пары в результате поглощения света образцом, диффузия электронов и дырок к поверхности полупроводника, объемная и поверхностная рекомбинация электронов и дырок, полезные реакции электронов и дырок с адсорбированным веществом, так как поверхность диоксида титана под действием света становится сильным окислителем.

Основные недостатки фотокатализаторов на основе TiO₂ возникают из-за быстрой рекомбинации заряда электронно-дырочных пар, что подавляет квантовую эффективность. Она пропорциональна скорости «полезной» реакции и обратно-пропорциональна сумме скоростей поверхностной рекомбинации и «полезной» реакции. Широкая запрещенная зона материала (3.0 эВ для рутила и 3.2 эВ для анатаза) ограничивает поглощение света только УФ-областью (длина волны < 390 нм) [72] и, таким образом, ограничивает практическое применение фотокатализаторов на основе TiO_2 , в частности, для солнечных батарей.

Активность в видимом свете можно достичь модификацией диоксида титана: или объемной (легирование металлами - V, Fe, Rh, Pd, Ag, либо неметаллами – С, N, S, F, I), или поверхностной (формирование гетероструктур с полупроводниками по схеме «ядро-оболочка»), либо красителями, или пероксидными группировками; возможно осаждение на поверхности металлов. Увеличение активности таких легированных образцов с диоксидом титана в видимом свете объясняется сужением запрещенной зоны, формированием примесных энергетических уровней внутри запрещенной зоны полупроводника и формированием внутренних дефектов, таких как вакансии кислорода, междоузельные ионы титана. Для увеличения фотокаталитической активности в видимом свете и устранения рекомбинации зарядов были получены композиты TiO₂, солегированные двумя или более компонентами: S-N, B-N, C-N, N-F, B-Ni в TiO₂ [73-78]. Согласно [79], присутствие легирующих агентов приводит к искажению поверхности (101) диоксида титана, что способствует перемещению фотодеградированных электронов из объемных субповерхностных атомных слоев к другим областям поверхности, способствуя фотокаталитическим реакциям и улучшая квантовую эффективность фотокаталитических процессов усилением разделения фотогенерированных электронов и дырок. Однако добавление примесных ионов металлов может также способствовать рекомбинации носителей заряда и понижению общей фотокаталитической эффективности.

Сенсибилизация красителями также считается перспективной стратегией для активации фотокатализа TiO₂ под действием видимого света. Процесс включает в себя поглощение света (в основном види-

мого) переходным металлом или органическим красителем (или окрашенным загрязнителем), известным, как сенсибилизатор, с последующей инжекцией электронов из возбужденной молекулы сенсибилизатора в зону проводимости полупроводникового материала. Полученные катион-радикалы могут привести к ряду окислительных процессов и формированию активных форм кислорода, что приводит к деградации различных органических загрязнителей.

Таким образом, на эффективность фотокаталитического процесса оказывают влияние разные факторы: вид модификации или полиморфа диоксида титана, размер нанобъектов (при размере частиц TiO, менее 25 Å все носители тока достигают поверхности), состав фазы с учетом точечных дефектов (вакансий, междоузельных и замещенных атомов и/ или ионов с одинаковыми либо разными формальными зарядами), состав поверхности и процессы, препятствующие рекомбинации носителей заряда. В работах [30, 33, 39, 56, 62, 80-87] представлены результаты изучения фотокаталитических свойств образцов с анатазом и п-фазой, причем для п-фазы демонстрируется высокая фотокаталитическая активность (ФКА) в реакциях разложения модельных красителей под действием УФ-излучения в широком интервале рН, превышающая активность известных фотокатализаторов. Очевидные преимущества фотокатализатора на основе п-фазы проявляются при высоких рН, где скорость реакции разложения органических красителей под действием УФ-облучения в десятки раз выше таковой в присутствии ранее изученных фотокатализаторов - других модификаций диоксида титана (рис. 27).

На рис. 28 представлены кинетические кривые реакции фоторазложения метилового оранжевого (MeO) в присутствии образцов с анатазом и η-фазы, модифицированных марганцем, и коммерческого об-



Рис. 27. Зависимость константы скорости реакции *k* разложения метилового оранжевого (с₀ = 1.04 ммоль/л) в присутствии η-фазы (а), анатаза (б) и коммерческого образца Degussa P25 (смесь анатаза ~80% и рутила ~20%) (в) от рН под действием УФ излучения.

разца Hombifine N, содержащего нано-анатаз, в качестве образца сравнения [33, 86].



Рис. 28. Зависимость интерполированных значений отрицательного натурального логарифма относительного изменения концентрации MeO (-ln(c/c₀)) от длительности (τ) облучения (видимый свет) фотореакционной смеси в присутствии:

1 – анатаз: *D*=74.2(4) Å; Mn³⁺ (константа скорости реакции *k* = 0.0037 мин⁻¹);

2 – анатаз: *D*=61.6(4) Å: Mn²⁺/Mn³⁺ (константа скорости реакции *k* = 0.0025 мин⁻¹);

3 – анатаз: *D*=62.6(4) Å: Mn³⁺/Mn⁴⁺ (константа скорости реакции *k* = 0.0020 мин⁻¹);

4 – η-фаза (25%)+анатаз (75%): *D*=44.2(3) Å: Mn³⁺/Mn⁴⁺ (константа скорости реакции *k* = 0.0046 мин⁻¹);

5 – Hombifine N: *D*=84.2(4) Å (константа скорости реакции *k* = 0.0006 мин⁻¹).

Фотокаталитическая активность (ФКА) всех модифицированных образцов больше, чем немодифицированного Hombifine N, а наибольшую величину ФКА в видимом диапазоне длин волн проявляет образец 4 с п-фазой. Для этого образца наблюдается увеличение фотокаталитической активности почти в 8 раз по сравнению с немодифицированным диоксидом титана. Сопоставление зарядного состояния ионов марганца с величиной константы скорости реакции фоторазложения MeO (k), пропорциональной ФКА изучаемых образцов, свидетельствует об отсутствии корреляции фотокаталитических свойств с формальными зарядами марганца (рис. 28), ионы которых, вероятнее всего, находятся на поверхности наночастиц. Не наблюдается и явная связь ФКА с содержанием марганца в составе образцов, хотя при увеличении концентрации металла-модификатора (образец 4: 0.30 ат.%; образец 2: 0.55 ат.%; образец 1: 0.80 ат.%; образец 3: 1.13 ат.%) наблюдается ухудшение фотокаталитической активности, возможно, из-за адсорбции Mn(IV) на поверхности наночастиц, уменьшающей доступ света.

В ряде работ [1, 14] отмечается повышенная фотокаталитическая активность объектов, в кото-

рых присутствуют одновременно три фазы диоксида титана (аморфная, со структурами анатаза и рутила), по сравнению с образцом, состоящим из одной фазы. Объясняют этот эффект увеличением потенциала пространственного заряда, который создается при контакте двух фаз и благодаря присутствию локализованных электронных состояний аморфной фазы. Подобное наблюдается для образиа 4, в состав которого входят аморфная фаза, анатаз и η-фаза, для него получена бо́льшая фотокаталитическая активность по сравнению с другими образцами (рис. 28). С другой стороны, образование так называемых phase junctures, в частности, между анатазом и рутилом [88], а в нашем случае между анатазом и η-фазой, способствуют увеличению фотокаталитической активности диоксида титана благодаря синергетическому эффекту [89, 90]. Как известно, именно на гетерофазных частицах достигаются оптимальные значения квантового выхода, т. к. фотогенерируемые носители заряда в гетерофазных частицах оказываются пространственно разделенными и не способными к рекомбинации.

Результаты проведенных работ по получению, характеризации и изучению фотокаталитических свойств под действием УФ-излучения и в видимой области света свидетельствуют о влиянии средних размеров кристаллитов, или средних размеров ОКР (оптимальная величина $D \sim 4$ нм для η-фазы и $D \sim 8$ нм для анатаза), и размеров наночастиц (рис. 29) на ФКА.



Рис. 29. Связь константы скорости k разложения индикатора метилового оранжевого-МеО (c₀ = 1.04 ммоль/л) от размера наночастиц N (под действием УФ-излучения): 1 – Hombifine N (анатаз); 2 – Degussa P25 (анатаз+рутил); 3 – образцы с анатазом; 4 – образцы с η-фазой.

Эти размерные характеристики, а также составы образцов, составы и строение оксидов титана(IV) зависят от условий получения «чистых» и модифицированных образцов и способа их модификации, а отсюда и от вида металлов и красителей и их концентрации.

Таким образом, анализ имеющихся к настоящему времени работ по получению и изучению низкоразмерных фаз оксида титана(IV), в основном, двух модификаций (анатаз и η-фаза), полученных модифицированным сульфатным методом, сопоставление друг с другом характеристик их структуры (кристаллической и микроструктуры) и состава (образцов и фаз, поверхности и объема), параметров свойств (адсорбционных и фотокаталитических) свидетельствуют об принципиальном их различии и перспективности применения данных объектов в области фотокатализа, сорбции и в областях, использующих эти же эффекты (медицина, экология и др.).

Выводы

 Рассмотрены различные состояния твердого тела (кристаллическое, нанокристаллическое, паракристаллическое, аморфное), их отличия с точки зрения организации ближнего и дальнего порядка и уровня упорядоченности. Показаны особенности нанокристаллического состояния, с которыми связаны методы характеризации (определение состава и строения, элементов субструктуры и микроструктуры) и особенности свойств, существенно отличающихся от свойств объемных объектов.

2. Представлены уровни организации нанообъектов и характерные размеры, от величин которых зависят применяемые методы, основными из которых выбраны дифракционные, в силу их распространенности, доступности, надежности, наличию инструментального и программного обеспечения. Систематизированы специфические эффекты на дифракционной картине нанообъектов, которые объяснены на основе уравнений рентгенографии.

3. Показано проявление рассмотренных свойств веществ с наноразмерным состоянием и дифракционными эффектами (в частности, уширение и смещение дифракционных пиков, появление новой фазы только в наноразмерном виде, фазовые переходы нанокристаллическое состояние-кристаллическое состояние с изменением симметрии, изменение координации титана на поверхности наночастиц) на примере двух модификаций наноразмерных оксидов титана(IV) – анатаз и η-фаза, полученных гидротермальным сульфатным способом и изученных комплексом методов.

4. Выявлены сходства и различия образцов с анатазом и η-фазой, так и самих фаз: структура η-фазы представляет собой сверхструктуру по отношению к анатазу, наночастицы оксидов титана(IV) содержат в своем составе H₂O, OH-, SO₄²⁻ (HSO⁴⁻), но в разном количестве (больше – у наночастиц η-фазы); найдены отличия в форме кристаллитов (пластинча-

тая для η -фазы и сферическая для анатаза), размерах областей когерентного рассеяния (больше у анатаза) и кристаллитов (меньше у анатаза) при несовпадении их величин ($D \neq L$) у η -фазы, размерах наночастиц (больше у η -фазы), величинах удельной поверхности (меньше у η -фазы) и степени аморфности (больше у η -фазы).

5. Продемонстрированы адсорбционные и фотокаталитические (в видимом и УФ-диапазонах) свойства изученных оксидов титана(IV), которые показали связь с условиями получения, составами образцов и фаз, размерами нанообъектов.

Работа поддержана грантами РФФИ № 10-03-00160 (2019-2012 гг.), № 13-03-00367 (2013-2015 гг.), № 14-03-00917 (2014-2016 гг.), № 15-03-01289 (2015-2017 гг.) и ФЦП (Гос. Контракт № 12208.1007999.13.005).

Список литературы:

1. Ismagilov Z.R., Shikina N.V., Bessudnova E.V., Korneev D.V., Ishchenko A.V., Chesalov Yu.A., Vladimirova A.V., Ryabchikova E.I. // ChemEngTrans. 2012. V.27. P.241-248

2. Gnaser H., Huber B., Ziegler Ch. // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. 2004. V. 6. P. 505–535.

3. Grätzel M. // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2003. V. 4. P. 145–153.

4. Banerjee S., Pillai S.C., Falaras P., O'Shea K.E., Byrne J.A., Dionysiou D.D. // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. P. 2543–2514.

5. Pelaez M., Nolan N. T., Pillai S. C., Seery M. K., Falaras P., Kontos A. G., Dunlop P. S. M., Hamilton J. W. J., Byrne J. A., O'Shea K. // Appl. Catal. B. 2012. V. 125. P. 331–349.

6. Keane D.A., McGuigan K.G., Ibanez P.F., Polo-Lopez M.I., Byrne J.A., Dunlop P.S.M., O'Shea K., Dionysiou, D.D., Pillai S.C. // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. P. 1211–1226.

7. Qu Y., Duan X. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 2568–2580.

8. Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T. TiO2 Photocatalysis: fundamentals and applications Tokyo: BKC, 1999. 242 p

9. Chen X., Mao S.S. // Chemical Reviews. 2007. V.107. № 7. P. 2891-2959.

10. Делоне Б. Н., Долбилин Н. П., Галиулин Р. В., Штогрин М. И.//Доклады АН СССР. 1976, Т. 227. №1. С. 19-21.

11. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.

12. Сергеев Г.Б. Нанохимия: учебное пособие. М.: КДУ, 2006. 336 с.

13. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Нанострук-

турные материалы. Киев: Академия, 2005. 185 с.

14. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 416 с.

15. Азаренков Н.А., Веревкин А.А., Ковтун Г.П. Основы нанотехнологий и наноматериалов: учебное пособие. Харьков: Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, 2009. 69 с.

16. Балоян Б.М., Колмаков А.Г., Алымов М.И., Кротов А.М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технология получения: учебное пособие. М.: Международный университет природы, общества и человека «Дубна» филиал «Угреша», 2007. 125 с.

17. Андриевский Р.А., Глезер А.М. // Физика металлов и металловедение. 1999. Т. 88. № 1. С. 50–73.

18. Глезер А.М. // Рос. хим. журнал. 2002. Т. XLVI. № 5. С. 57–63.

19. Sunajadevi K.R., Sugunan S.//React. Kinet. Catal. Lett. 2004. V. 82. P. 11-25.

20. Андриевский Р.А., Глезер А.М. // Физика металлов и металловедение. 2000. Т. 89. № 1. С. 91–112.

21. Ищенко А.А., Фетисов Г.В., Асланов Л.А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля. М.: Физматлит, 2011. 648 с.

22. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. М.: Физматлит, 2010. 450 с.

23. Gleiter H. // Acta Mater. 2000. V. 48. P. 1–29.

24. Малыгин А.А. // Соросовский образовательный журнал. 2004. Т. 8. № 1. С. 32–37.

25. Сергеев Г.Б. // Рос. хим. журнал. 2002. Т. 46. С. 22–99.

26. Лякишев Н.П. // Вестник РАН. 2003. Т. 73. № 5. С. 422–428.

27. Цыбуля С.В., Черепанова С.В. Введение в структурный анализ нанокристаллов: учебное пособие. Новосибирск: Изд-во НГУ, 2008. 92 с.

28. Фетисов Г.В., Ищенко А.А., Тафеенко В.А., Der Jang Liaw. // Нанотехника. 2010. № 4(24). С. 35–44.

29. Gupta S.K., Desai Rucha, Jha\$ P.K., Sahoo S.P., Kirin D. Article On line. 25 September 2003. Doi. 10.1002/jrs.2427

30. Яценко Д.А. Развитие и применение методов моделирования рентгеновских дифракционных картин для структурной диагностики порошковых наноматериалов: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Новосибирск: Ин-т неорган. химии им. А.В. Николаева СО РАН, 2013. 22 с.

31. Dadachov M., Novel titanium dioxide, process of making and method of using same. US 2006/0171877.

32. Кузьмичева Г.М., Савинкина Е.В., Чернобровкин М.Г., Титов Д.Н., Демина П.А., Оболенская Л.Н., Брук Л.Г., Яковенко А.Г. // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 7. С. 838–844.

33. Kuzmicheva G.M., Savinkina E.V., Obolenskaya L.N., Zubavichus Ya V., Murzin V.Yu, Podbelskiy V.V.,

Sadovskaya N.V. // J. of Nanoparticle Research. 2015. V. Issue 10. P. 406-410.

34. Урусов В.С., Теоретическая кристаллохимия. Изд-во МГУ, 1987. 272 с.

35. Кузьмичева Г.М., Гайнанова А.А., Подбельский В.В. Теchnol-1. Моделирование дифрактограмм двухфазных смесей наноразмерных образцов с диоксидом титана со структурой анатаза и η-TiO₂. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014660201 (02.10.2014).

36. Jerman Z. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1966. Bd. 31. S. 3280–3286.

37. Кузьмичева Г.М., Гайнанова А.А., Орехов А.С., Клечковская В.В., Садовская Н.В., Чернышев В.В. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 6. С. 1008–1014.

38. Оболенская Л.Н., Кузьмичёва Г.М., Савинкина Е.В., Жилкина А.В., Садовская Н.В., Прокудина Н.А., Чернышев В.В. // Изв. РАН. Серия химическая. 2012. № 11. С. 2032–2038.

39. Kuz'micheva G.M., Domoroshchina E.N., Savinkina E.V., Obolenskaya L.N. / In book: Titanium Dioxide / Ed. J. Brown. Ch. 9. Nanosized Titania with Anatase Structure: Synthesis, Characterization, Applications and Environmental Effects. Nova Sience Publishers, Inc. 2014. P. 177–227.

40. Савинкина Е.В., Кузьмичева Г.М., Оболенская Л.Н., Доморощина Е.Н. Способ получения наноразмерной η-модификации диоксида титана: пат. 2469954 Рос. Федерация. № 2011102265/05; заявл. 21.01.2011; опубл. 20.12.2012. Бюл. № 35.

41. Li G., Li L., Boerio-Goates J., Woodfield B. // J. Amer. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 8659–8666.

42. Yang Q., Xie C., Xu Z., Gao Z., Du Y. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 5554–5560.

43. Кострикин А.В., Кузнецова Р.В., Косенкова О.В. // Вопросы современной науки и практики. РУДН. 2007. № 2. С. 185-192

44 .Qian L., Du Z.L., Yang S.Y., Jin Z.S. // J. Mol. Struc. 2005. V. 749. P. 103–107.

45.Yan M., Chen F., Zhang J., Anpo M. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 119. P. 8673–8678.

46. Bezrodna T., Puchkovska T., Shymanovska V., Baran J., Patajczak H. // J. Molec. Struct. 2004. V. 700. P. 175–181.

47. Оболенская Л.Н., Демина П.А., Гайнанова А.А., Зыбинский А.М., Доморощина Е.Н., Савинкина Е.В., Кузьмичева Г.М. // Нанотехнологии. Экология. Производство. 2013. № 6(25). С. 41–45.

48. Gainanova A., Kuzmicheva G., Kopylova E., Dorokhov A. // Abstr.. 14th European Conference on Solid State Chemistry (ECSSC14). 7-10 July 2013, Bordo, France. P.127

49. Денисова Т.А. Состояние воды в гидратированных диоксидах титана и олова.: автореф дис... канд. хим. наук. Екатеринбург: Институт химии. Уральское отделение РАН, 1985. 24 с.

50. Muhlebach J., Muller K., Schwarzenbach G., Inorg. Chem. 1970. V. 9. N 11. P. 2381-2390.

51. Cheng H., Ma J., Zhao z., Qi L. // Chem. Mater. 1995. V. 7. P. 663–668.

52. Dadachov M., Novel adsorbents and process of making and using same. US 2006/0144793.

53. Zhang J., Li M., Feng Z., Chen J., Li C. J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 927–935.

54. Ivanda M. [et al.] // J. of Molecular Structure. 1999. V. 480–481. P. 641–644.

55. Dimitrijevic, N.M., Saponjic, Z.V., Rabatic B. M.; [et al.] // J. Phys. Chem. Lett. 2007. V. 111. 7235-7241.

56. Оболенская Л.Н., Запорожец М.А., Кузьмичева Г.М., Савинкина Е.В., Подбельский В.В., Амарантов С.В., Садовская Н.В., Прокудина Н.А., Авилов А.С., Николайчик. В.И. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 3. С. 455–466.

57. Заграфская Р.В., Карнаухов А.П. Фенелонов В.Б. // Кинетика и катализ. 1976 Т. 17. С. 739-744.

58. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир, 1984. 306 с.

59. ISO 15901 - 2:2006 (E). Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption – Part 2: Analysis of mesopores and macropores by gas adsorption.

60. ISO 15901-3:2007. Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption – Part 3: Analysis of micropores by gas adsorption.

61. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. № 4. P. 603–619.

62. Savinkina E., Kuzmicheva G., Obolenskaya L. // Int. J. Energy and Environment. 2012. V. 6. Is. 2. P. 268–275 .

63 Гайнанова А.А., Кузьмичева Г.М., Доморощина Е.Н., Серхачева Н.С., Садовская Н.В., Прокопов Н.И. // Фундаментальные исследования. 2013. № 1. Ч. 3. С. 784–788.

64. Чукин Г.Д., Хрусталев С.В. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 40. № 8. С. 2055–2058.

65. Лучинский Г.П. Химия титана. М.: Химия, 1971. 471 с.

66. Meng X., Dadachov M., Korfiatis G.P., Christodoulatos C. Methods of preparing a surfaceactivated and using same in water treatment processes. US 2003/0155302.

67. Demina P.A., Kuz'michev A.A., Tsybinsky A.M., Obolenskaya L.N., Kuzmicheva G.M., Domoroshchina E.N., Savinkina E.V. // Applied Nanoscience. 2013. ISSN: 1176-2314. DOI 10.1007/s13204-013-0279-9.

68. Демина П.А., Зыбинский А.М., Кузьмичева Г.М., Оболенская Л.Н., Савинкина Е.В., Прокудина

Н.А. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 3. С. 473–479.

69. Chen X., Mao S.S. // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 7. P. 2891–2959.

70. Lin H., Huang C.P., Shah I.S., Li W., Ni C., S., Tseng Y.-H. // Applied Catalysis B: Environmenta. 2006. V. 68. P. 1–11.

71. Lazar M.A., Varghese S., Nair S.S. // Catalysts. 2012. V. 2. P. 572–601.

72. Hashimoto K., Irie H., Fujishima A. // AAPPS Bulletin. 2007. V. 17. № 6. P. 12–29.

73. Xu J.-H., Li J., Dai W.-L., Cao Y., Li H., Fan K. // Appl. Catal. B. 2008. V. 79. P. 72–80.

- 74. Liu G., Zhao Y., Sun C., Li F., Lu G.Q., Cheng H.-M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. Bd. 47. S. 4516–4520.
- 75. Liu G., Han C., Pelaez M., Zhu D., Liao S., Likodimos V., Kontos A.G., Falaras P., Dionysiou D.D. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2013. V. 372. P. 58–65.

76. Periyat P., McCormack D.E., Hinder S.J., Pillai S.C. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 3246–3253.

77. Katsanaki A.V., Kontos A.G., Maggos T., Pelaez

M., Likodimos V., Pavlatou E.A., Dionysiou D.D., Falaras P. // Appl. Catal. B. 2013. V. 140. P. 619–625.

78. Zhao W., Ma W., Chen C., Zhao J., Shuai Z. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 4782–4783.

79. Ma X., Dai Y., Guo M., Huang B. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 24496–24502.

80. Савинкина Е.В., Оболенская Л.Н., Кузьмичева Г.М., Дорохов А.В., Цивадзе А.Ю. // Докл. АН. 2011. Т. 441. № 3. С. 342-344.

81. Оболенская Л.Н., Доморощина Е.Н., Савинкина Е.Н., Кузьмичева Г.М. // Фундаментальные исследования. 2013. № 1. Ч. 3. С. 796–801.

82. Замилацков И.А., Савинкина Е.В., Волов А.Н., Григорьев М.С., Лонин И.С., Оболенская Л.Н., Пономарев Г.В., Койфман О.И., Кузьмичева Г.М., Цивадзе А.Ю.// Микрогетероциклы. 2012. Т. 5. № 4-5. С. 308-314

83. Savinkina E., Obolenskaya L., Kuzmicheva G. // Applied Nanoscience. 2015. V. 5. Is. 1. P. 125–133.

84. Obolenskaya L. N., Kuzmicheva G. M., Savinkina E. V., Gainanova A. A., Zubavichus Ya. V., Murzin V. Yu., Sadovskaya N. V.. CrysEngComm. . 2015. V. 17. P. 7113 – 7123.

85. Оболенская Л.Н., Савинкина Е.Н., Кузьмичева Г.М. Способ приготовления титаноксидного фотокатализатора, активного в видимой области спектра: пат. 2520100 Рос. Федерация. № 2012150899/04; заявл. 28.11.1012; опубл. 20.06.2014, Бюл. № 17.

86. Оболенская Л.Н., Кузьмичева Г.М., Зубавичус Я.В., Мурзин В.Ю., Савинкина Е.В., Садовская Н.В. Способ модифицирования марганцем наноразмерного диоксида титана: пат. №2565689 Рос. Федерация. № 2014120048/05(031984); заявл. 20.05.1014; опубл. 21.09.2015.

87. Кузьмичева Г.М., Гайнанова А.А., Кабачков

Е.Н., Садовская Н.В., Дорохов А.В. Способ приготовления фотокатализатора на основе η-модификации диоксида титана, допированного ванадием, активного в видимой области спектра: пат. 2540336 Рос. Федерация. № 2013153716/04; заявл. 04.12.2013; опубл. 10.02.2015. Бюл. №4.

88. Zhang J., Xu Q., Feng Z.C., Li M.J., Li C. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 1766–1769.

89. Scanlon D.O., Dunnill C.W., Buckeridge J., Shevlin S.A., Logsdail A.J., Woodley S.M., Catlow C.R.A., Powell M.J., Palgrave R.G., Parkin I.P., Watson G.W, Keal T.W., Sherwood P., Walsh A., Sokol A.A. // Nature Mater. 2013. V. 12. P. 798–801.

90. Kho Y.K., Iwase A., Teoh W.Y., Madler L., Kudo A., Amal R. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 2821–2829.

References:

1. Ismagilov Z.R., Shikina N.V., Bessudnova E.V., Korneev D.V., Ishchenko A.V., Chesalov Yu.A., Vladimirova A.V., Ryabchikova E.I. // ChemEngTrans. 2012. V. 27. P. 241–248.

2. Gnaser H., Huber B., Ziegler Ch. // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. 2004. V. 6. P. 505–535.

4. Grätzel M. // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2003. V. 4. P. 145–153.

4. Banerjee S., Pillai S.C., Falaras P., O'Shea K.E., Byrne J.A., Dionysiou D.D. // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. P. 2543–2514.

5. Pelaez M., Nolan N.T., Pillai S.C., Seery M.K., Falaras P., Kontos A.G., Dunlop P.S.M., Hamilton J.W.J., Byrne J.A., O'Shea K. // Appl. Catal. B. 2012. V. 125. P. 331–349.

6. Keane D.A., McGuigan K.G., Ibanez P.F., Polo-Lopez M.I., Byrne J.A., Dunlop P.S.M., O'Shea K., Dionysiou D.D., Pillai S.C. // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. P. 1211–1226.

7. Qu Y., Duan X. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 2568–2580.

8. Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T. TiO2 Photo catalysis: Fundamentals and Applications. Tokyo: BKC, 1999. 242 p

9. Chen X., Mao S.S. // Chemical Reviews. 2007. V.107. № 7. P. 2891–2959.

10. Delone B.N., Dolbilin N.P., Galiulin R.V., Shtogrin M.I. // DAN SSSR. 1976. V. 227. № 1. P. 19–21.

11. Suzdalev I.P. Nanotekhnologiya: fizikokhimiya nanoklasterov, nanostruktur i nanomaterialov (Nanotechnology: physicochemistry of nanoclusters, nanostructures and nanomaterials). M.: KomKniga, 2006. 592 p.

12. Sergeev G.B. Nanokhimiya: uchebnoe posobie (Nanochemistry: a tutorial). M.: KDU, 2006. 336 p.

13. Andrievskij R.A., Ragulya A.V. Nanostrukturnye materialy (Nanostructured materials). Kiev:

Akademiya, 2005. 185 p.

14. Gusev A.I. Nanomaterialy, nanostruktury, nanotekhnologii (Nanomaterials, nanostructures, nanotechnology). M.: Fizmatlit, 2005. 416 p.

15. Azarenkov N.A., Verevkin A.A., Kovtun G.P. Osnovy nanotekhnologij i nanomaterialov: uchebnoe posobie (Fundamentals of nanotechnology and nanomaterials: a tutorial). Kharkov: V.N. Karazina KNU, 2009. 69 p.

16. Baloyan B.M., Kolmakov A.G., Alymov M.I., Krotov A.M. Nanomaterialy. Klassifikaciya, osobennosti svojstv, primenenie i tekhnologiya polucheniya: uchebnoe posobie. (The nanomaterials. Classification, features, application and technology of obtaining: tutorial) M.: International University of nature, society and man "Dubna", branch "Ugresha", 2007. 125 p

17. Andrievskij R.A., Glezer A.M. // Fizika metallov i metallovedenie (Physics of metals and metallography). 1999. V. 88. № 1. P. 50–73.

18. Glezer A.M. // Russian chemical journal. 2002. V. XLVI. № 5. P. 57–63.

19. Sunajadevi K.R., Sugunan S. // React. Kinet. Catal. Lett. 2004. V. 82. P. 11–25.

20. Andrievskij R.A., Glezer A.M. // The Physics of Metals and Metallography. 2000. V. 89. № 1. P. 91–112.

21. Ishchenko A.A., Fetisov G.V., Aslanov L.A. Nanokremnij: svojstva, poluchenie, primenenie, metody issledovaniya i kontrolya (Nanogramme: properties, production, application, research methods and control). M.: Fizmatlit, 2011. 648 p.

22. Eliseev A.A., Lukashin A.V. Funkcional'nye nanomaterialy (Functional nanomaterials). M.: Fizmatlit, 2010. 450 p.

24. Malygin A.A. // Soros educational journal. 2004. V. 8. № 1. P. 32–37.

25. Sergeev G.B. // Rus. chem. journal. 2002. V. 46. P. 22–99.

26. Lyakishev N.P. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. 2003. V. 73. № 5. P. 422–428.

27. Cybulya S.V., Cherepanova S.V. Vvedenie v strukturnyj analiz nanokristallov: uchebnoe posobie (Introduction to the structural analysis of nanocrystals: a tutorial). Novosibirsk: Izd-vo NGU, 2008. 92 p.

28. Fetisov G.V., Ishchenko A.A., Tafeenko V.A., Der Jang Liaw // The nano-technology journal. 2010. № 4 (24). P. 35–44.

29. Gupta S.K., Desai Rucha, Jha\$ P.K., Sahoo S.P., Kirin D. Article On line. 25 September 2003. Doi. 10.1002/jrs.2427.

30. Yacenko D.A. Razvitie i primenenie metodov modelirovaniya rentgenovskikh difrakcionnykh kartin dlya strukturnoj diagnostiki poroshkovykh nanomaterialov (The development and application of simulation methods x-ray diffraction patterns for powder structural diagnostics of nanomaterials): abstract of the Dr.Sc. dissertation. Novosibirsk: Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SO RAN, 2013. 22 p.

31. Dadachov M. Novel titanium dioxide, process of making and method of using same. US Patent Application Publication 2006/0171877.

32. Kuz'micheva G.M., Savinkina E.V., Chernobrovkin M.G., Titov D.N., Demina P.A., Obolenskaya L.N., Bruk L.G., Yakovenko A.G. // Inorganic Materials. 2011. V. 47. № 7. P. 838–844.

33. Kuzmicheva G.M., Savinkina E.V., Obolenskaya L.N., Zubavichus Ya V., Murzin V.Yu, Podbelskiy V.V., Sadovskaya N.V. // J. Nanoparticle Research. 2015. Issue 10. P. 406–410

34. Urusov V.S. Teoreticheskaya kristallokhimiya (Theoretical crystal chemistry). M.: Izd-vo MGU, 1987. 272 p.

35. Kuz'micheva G.M., Gajnanova A.A., Podbel'skij V.V. Technol-1. Modelirovanie difraktogramm dvukhfaznykh smesej nanorazmernykh obrazcov s dioksidom titana so strukturoj anataza i η -TiO₂ (Simulation of diffraction patterns of two-phase mixtures of nanoscale samples of titanium dioxide with the structure of anatase and η -TiO₂). The certificate of state registration of computer programs Nº 2014660201 (02.10.2014).

36. Jerman Z. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1966. Bd. 31. S. 3280–3286.

37. Kuz'micheva G.M., Gajnanova A.A., Orekhov A.S., Klechkovskaya V.V., Sadovskaya N.V., Chernyshev V.V. // Crystallography Reports. 2014. V. 59. № 6. P. 1008–1014.

38. Obolenskaya L.N., Kuz'michyova G.M., Savinkina E.V., Zhilkina A.V., Sadovskaya N.V., Prokudina N.A., Chernyshev V.V. // Russian Chemical Bulletin. 2012. № 11. P. 2032–2038.

39. Kuz'micheva G.M., Domoroshchina E.N., Savinkina E.V., Obolenskaya L.N. // In book: Titanium Dioxide / Ed. J. Brown. Ch. 9. Nanosized Titania with Anatase Etructure: Sinthesis, Characterization, Applications and Environmental Effects. 2014. Nova Sience Publishers, Inc. P. 177–227.

40. Savinkina E.V., Kuz'micheva G.M., Obolenskaya L.N., Domoroshchina E.N. Sposob polucheniya nanorazmernoj η -modifikacii dioksida titana (Method of obtaining nanosized η -modification of titanium dioxide): pat. 2469954 Ros. Federaciya. No 2011102265/05; zayavl. 21.01.2011; opubl. 20.12.2012. Byul. No 35 (Pat. 2469954. Rus. Fed. 21.01.2011, publ. 20.12.2012, Bull. No 35).

41. Li G., Li L., Boerio-Goates J., Woodfield B. // J. Amer. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 8659–8666.

42.Yang Q., Xie C., Xu Z., Gao Z., Du Y. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 5554–5560.

43. Kostrikin A.V., Kuznecova R.V., Kosenkova O.V. // Voprosy sovremennoj nauki i praktiki (Problems

of contemporary science and practice). RUDN. 2007. № 2. P. 185–192.

44 .Qian L., Du Z.L., Yang S.Y., Jin Z.S. // J. Mol. Struc. 2005. V. 749. P. 103–107.

45.Yan M., Chen F., Zhang J., Anpo M. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 119. P. 8673–8678.

46. Bezrodna T., Puchkovska T., Shymanovska V., Baran J., Patajczak H. // J. Molec. Struct. 2004. V. 700. P. 175–181.

47. Obolenskaya L.N., Demina P.A., Gajnanova A.A., Zybinskij A.M., Domoroshchina E.N., Savinkina E.V., Kuz'micheva G.M. // Nanotekhnologii. Ehkologiya. Proizvodstvo (Nanotechnology. Ecology. Production). 2013. № 6(25). P. 41–45.

48. Gainanova A., Kuzmicheva G., Kopylova E., Dorokhov A. // Abstr. 14th European Conference on Solid State Chemistry (ECSSC14). 7-10 July 2013, Bordo. France. P. 127.

49. Denisova T.A. Sostoyanie vody v gidratirovannykh dioksidakh titana i olova (The state of water in the hydrated dioxides of titanium and tin): abstract of the PhD dissertation. Ekaterinburg: The Institute of chemistry. Ural branch of RAS, 1985. 24 p.

50. Muhlebach J., Muller K., Schwarzenbach G. // Inorg. Chem. 1970. V. 9. № 11. P. 2381–2390.

51. Cheng H., Ma J., Zhao z., Qi L. // Chem. Mater. 1995. V. 7. P. 663–668.

52. Dadachov M. Novel adsorbents and process of making and using same. US Patent Application Publication 2006/0144793.

53. Zhang J., Li M., Feng Z., Chen J., Li C. J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 927–935.

54. Ivanda M. [et al.] // J. Mol. Struct. 1999. V. 480-481. P. 641–644.

55. Dimitrijevic N.M., Saponjic Z.V., Rabatic B.M. // J. Phys. Chem. Lett. 2007. V. 111. P. 7235–7241.

56. 6. Obolenskaya L.N., Zaporozhec M.A., Kuz'micheva G.M., Savinkina E.V., Podbel'skij V.V., Amarantov S.V., Sadovskaya N.V., Prokudina N.A., Avilov A.S., Nikolajchik V.I. // Crystallography Reports. 2015. V. 60. № 3. P. 455–466.

57. Zagrafskaya R.V., Karnaukhov A.P., Fenelonov V.B. // Kinetics and Catalysis. 1976. V. 17. P. 739–744.

58. Greg S., Sing K. Adsorption, Surface Area and Porosity: Trans. By Eng. 2d Ed. izd. M.: Mir, 1984. 306 p. (in Russ.)

59. ISO 15901 - 2:2006 (E). Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption – Part 2: Analysis of mesopores and macropores by gas adsorption.

60. ISO 15901-3:2007. Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption – Part 3: Analysis of micropores by gas adsorption.

61. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W.,

Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. № 4. P. 603–619.

62. Savinkina E., Kuzmicheva G., Obolenskaya L. // Int. J. Energy and Environment. 2012. V. 6. Is. 2. P. 268–275.

63 Gajnanova A.A., Kuz'micheva G.M., Domoroshchina E.N., Serkhacheva N.S., Sadovskaya N.V., Prokopov N.I. // Fundamental research. 2013. № 1. Ch. 3. P. 784–788.

64. Chukin G.D., Khrustalev S.V. // Journal of physical chemistry. 1973. V. 40. № 8. P. 2055–2058.

65. Luchinskij G.P. Khimiya titana (Chemistry of titanium). M.: Khimiya, 1971. 471 p.

66. Meng X., Dadachov M., Korfiatis G.P., Christodoulatos C. Methods of preparing a surfaceactivated and using same in water treatment processes. US 2003/0155302.

67. Demina P.A., Kuz'michev A.A., Tsybinsky A.M., Obolenskaya L.N., Kuzmicheva G.M., Domoroshchina E.N., Savinkina E.V. // Appl. Nanoscience. 2013. DOI 10.1007/s13204-013-0279-9.

68. Demina P.A., Zybinskij A.M., Kuz'micheva G.M., Obolenskaya L.N., Savinkina E.V., Prokudina N.A. // Crystallography Reports. 2014. V. 59. № 3. P. 473–479.

69. Chen X., Mao S.S. // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 7. P. 2891–2959.

70. Lin H., Huang C.P., Shah I.S., Li W., Ni C., S., Tseng Y.-H. // Appl. Catalysis B: Environment. 2006. V. 68. P. 1–11.

71. Lazar M.A., Varghese S., Nair S.S. // Catalysts. 2012. V. 2. P. 572–601.

72. Hashimoto K., Irie H., Fujishima A. // AAPPS Bull. 2007. V. 17. № 6. P. 12–29.

73. Xu J.-H., Li J., Dai W.-L., Cao Y., Li H., Fan K. // Appl. Catal. B. 2008. V. 79. P. 72–80.

74. Liu G., Zhao Y., Sun C., Li F., Lu G.Q., Cheng H.-M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. Bd. 47. S. 4516–4520.

75. Liu G., Han C., Pelaez M., Zhu D., Liao S., Likodimos V., Kontos A.G., Falaras P., Dionysiou D.D. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2013. V. 372. P. 58–65.

76. Periyat P., McCormack D.E., Hinder S.J., Pillai S.C. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 3246–3253.

77. Katsanaki A.V., Kontos A.G., Maggos T., Pelaez

M., Likodimos V., Pavlatou E.A., Dionysiou D.D., Falaras P. // Appl. Catal. B. 2013. V. 140. P. 619–625.

78. Zhao W., Ma W., Chen C., Zhao J., Shuai Z. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 4782–4783.

79. Ma X., Dai Y., Guo M., Huang B. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 24496–24502.

80. Savinkina E.V., Obolenskaya L.N., Kuz'micheva G.M., Dorokhov A.V., Civadze A.Yu. // Rep. AN. 2011. V. 441. № 3. P. 342–344.

81. Obolenskaya L.N., Domoroshchina E.N.,

Savinkina E.N., Kuz'micheva G.M. // Fundamental'nye issledovaniya (Fundamental research). 2013. № 1. Ch. 3. P. 796–801.

82. Zamilackov I.A., Savinkina E.V., Volov A.N., Grigor'ev M.S., Lonin I.S., Obolenskaya L.N., Ponomarev G.V., Kojfman O.I., Kuz'micheva G.M., Civadze A.Yu. // Macroheterocycles. 2012. V. 5. № 4-5. P. 308–314.

83. Savinkina E., Obolenskaya L., Kuzmicheva G. // Appl. Nanoscience. 2015. V. 5. Is. 1. P. 125–133.

84. Obolenskaya L.N., Kuzmicheva G.M., Savinkina E.V, Gainanova A.A., Zubavichus Ya.V., Murzin V.Yu., Sadovskaya N.V. // Crys. Eng. Comm. 2015. V. 17. P. 7113–7123.

85. Obolenskaya L.N., Savinkina E.N., Kuz'micheva G.M. Sposob prigotovleniya titanoksidnogo fotokatalizatora, aktivnogo v vidimoj oblasti spectra (Method of preparation titanocene of photocatalyst, active in visible area of the spectrum): pat. 2520100 Ros. Federaciya. № 2012150899/04; zayavl. 28.11.1012; opubl. 20.06.2014, Byul. № 17 ((Pat. № 2012150899/04. 28.11.1012, publ. 20.06.2014, Bull. № 17).).

86. L.N. Obolenskaya, G.M. Kuz'micheva, Ya.V. Zubavichus, V.Yu. Murzin, E.V. Savinkina, N.V. Sadovskaya Sposob modificirovaniya margancem nanorazmernogo dioksida titana (Method of modifying

manganese nano-sized titanium dioxide) pat. №2565689 Ros. Federaciya. № 2014120048/05(031984); zayavl. 20.05.1014; opubl. 21.09.2015, (Pat. № 2014120048/05(031984) 20.05.1014, publ. 21.09.2015).

87. Kuz'micheva G.M., Gajnanova A.A., Kabachkov E.N., Sadovskaya N.V., Dorokhov A.V. Sposob prigotovleniya fotokatalizatora na osnove η-modifikacii dioksida titana, dopirovannogo vanadiem, aktivnogo v vidimoj oblasti spectra (Method of preparing photocatalyst based on η-modification of titanium dioxide doped with vanadium, active in the visible region of the spectrum): pat. 2540336 Ros. Federaciya. № 2013153716/04; zayavl. 04.12.2013; opubl. 10.02.2015. Byul. № 4 (Pat. № 2013153716/04 04.12.2013, publ. 10.02.2015, Bull. № 4).

88. Zhang J., Xu Q., Feng Z.C., Li M.J., Li C. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 1766–1769.

89. Scanlon D.O., Dunnill C.W., Buckeridge J., Shevlin S.A., Logsdail A.J., Woodley S.M., Catlow C.R.A., Powell M.J., Palgrave R.G., Parkin I.P., Watson G.W, Keal T.W., Sherwood P., Walsh A., Sokol A.A. // Nature Mater. 2013. V. 12. P. 798–801.

90. Kho Y.K., Iwase A., Teoh W.Y., Madler L., Kudo A., Amal R. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 2821–2829.