НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 12, с. 1303–1310

УДК 661.862.22:(544.723.54+544.72.023.223)

СИНТЕЗ ТИТАНОКСИДНЫХ НАНОСТРУКТУР МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ γ-Al_2O_3

© 2020 г. А. А. Малков[1, *], Ю. А. Кукушкина[2], Е. А. Соснов[1], А. А. Малыгин[1]

[1]*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия*

[2]*Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук, Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия*

**e-mail: malkov@lti-gti.ru*

Поступила в редакцию 30.06.2020 г.
После доработки 27.07.2020 г.
Принята к публикации 03.08.2020 г.

Представлены результаты по регулированию состава и структуры поверхностного слоя, а также текстуры пор материалов вида ядро/оболочка на примере синтеза методом молекулярного наслаивания конформных титаноксидных нанопокрытий на γ-Al_2O_3 путем его последовательной и попеременной обработки (заданное число раз) парáми $TiCl_4$ и H_2O. Установлено влияние поверхности оксида алюминия и наращиваемого титаноксидного слоя на характеристики формирующегося двухфазного материала. Увеличение количества титана с возрастанием числа циклов обработки приводит к закономерному уменьшению удельной поверхности, объема и размера пор, что свидетельствует о конформном заращивании порового пространства исходной матрицы титаноксидным слоем. На состав и структуру титаноксидного покрытия влияют его толщина и природа исходной матрицы. В монослойных структурах наблюдается координационное состояние титана, характерное для титаноксидных полиэдров в титанате алюминия. По мере удаления верхнего монослоя от поверхности матрицы (увеличения толщины покрытия) формируется рентгеноаморфный слой с координационным окружением титана по кислороду, близким к анатазоподобной модификации диоксида титана.

Ключевые слова: материалы вида ядро/оболочка, γ-Al_2O_3, титаноксидные покрытия, молекулярное наслаивание, поверхность, структура пор

DOI: 10.31857/S0002337X2012012X

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана благодаря существованию в нескольких фазовых состояниях является многофункциональным материалом, находящим применение как пигмент, полупроводник, диэлектрик, катализатор и др. [1–8]. Его часто используют в составе покрытий, нанесенных на различные матрицы – материалы вида ядро/оболочка [9–11]. При этом на функциональные свойства диоксида титана как в свободном виде, так и в составе покрытий на поверхности твердофазных матриц существенное влияние оказывает его кристаллическая модификация. Например, в качестве белого пигмента используют преимущественно рутильную модификацию TiO_2 [8], а повышенная фотокаталитическая активность отмечается в двухкомпонентных (анатаз–рутил, анатаз–брукит) системах при определенных соотношениях кристаллических фаз [12–16]. Таким образом, в зависимости от назначения материалов на основе диоксида титана важно еще в процессе синтеза целенаправленно регулировать его фазовый состав.

Перспективным направлением использования диоксида титана является создание на его основе функциональных покрытий на поверхности различных, в том числе пористых, носителей [9–11]. К таким твердофазным матрицам можно отнести различные виды оксида алюминия [9, 10, 17, 18]. В частности, пористый γ-Al_2O_3 – широко используемый носитель при создании гетерогенных катализаторов, сорбентов, применяется в качестве подложек в сенсорных устройствах, в том числе в сочетании с покрытиями из оксида титана.

Одним из эффективных способов нанесения покрытий на пористые матрицы, например при создании материалов вида ядро (пористый оксид алюминия)/оболочка (титаноксидное покрытие), является метод молекулярного наслаивания (**МН**) [19]. При формировании таких двухфазных композиционных материалов для оптимизации их свойств важно целенаправленно регулировать

физико-химические характеристики как самой матрицы, так и ее поверхности. Метод МН, в отличие от традиционных тонкопленочных технологий, позволяет реализовывать указанные задачи благодаря возможности формирования в режиме самоорганизации монослойных покрытий, а также регулирования толщины синтезируемых функциональных слоев на атомно-молекулярном уровне [20–22]. При этом результаты ранее проведенных исследований показали, что в процессе формирования композиционных материалов ядро/оболочка наблюдается влияние поверхности матрицы и синтезируемого слоя на физико-химические характеристики конечного продукта [19].

Целью настоящей работы является установление закономерностей влияния как подложки, так и наращиваемого покрытия на строение матрицы, состав и структуру поверхностного слоя материала ядро/оболочка на примере синтеза титаноксидного слоя на поверхности пористого γ-Al_2O_3.

ЭКПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали фракцию 0.2–0.4 мм пористого γ-Al_2O_3 АОА-1 (ГОСТ 8136-85) с объемом мезопор 0.55 см^3/г [23, 24]. Синтез титаноксидных наноструктур на поверхности γ-Al_2O_3 методом МН осуществляли при атмосферном давлении на проточной установке в реакторе с пористой перегородкой [25] путем попеременной циклической обработки исходной матрицы парами $TiCl_4$ (ТУ 6-09-2118-77) и дистиллированной H_2O (ГОСТ 6709-72) с удалением после каждой химической стадии избытка реагента и образующегося хлороводорода. В качестве газа-носителя использовали азот, осушенный до остаточного влагосодержания не выше 16 мг H_2O/м^3 (–55°С по точке росы) [26]. Реагенты подавали в потоке газа-носителя через слой частиц твердофазной матрицы. Температуру в зоне реакции поддерживали микропроцессорным измеритель-регулятором ТРМ1 с точностью ±2°С.

Каждый цикл МН титаноксидных наноструктур включал следующие стадии:

1 – термическая подготовка исходной подложки (t = 500°С);

2 – обработка γ-Al_2O_3 парами $TiCl_4$ (t = 200°С);

3 – десорбция непрореагировавшего $TiCl_4$ и образовавшегося HCl (t = 200°С);

4 – гидролиз образовавшихся на стадии 2 хлоридных групп парами H_2O (t = 200–500°С);

5 – десорбция избытка H_2O и образовавшегося HCl и термообработка модифицированного продукта для подготовки поверхности к дальнейшему синтезу (t = 500°С).

Выбор температуры предварительной подготовки исходных образцов γ-Al_2O_3 (стадия 1) основывался на необходимости удаления физически адсорбированной и координационно-связанной воды, на стадии 4 – наиболее полного замещения в поверхностных титаноксохлоридных структурах хлоридных групп на гидроксильные [25]. После каждого цикла обработки пара́ми $TiCl_4$ и H_2O синтезированные композиты исследовали с использованием химико-аналитического, адсорбционного, рентгенофазового и спектроскопического методов. Содержание титана определяли фотометрически по оптической плотности комплекса с пероксидом водорода при λ = 402 нм [27]. Для адекватного сопоставления количества наращиваемого титаноксидного слоя на поверхности экспериментально определяемую в образцах концентрацию титана относили к 1 г безводного Al_2O_3:

$$m_{Al_2O_3} = (1000 - C_{Ti}M_{TiO_2})/1000,$$

где $m_{Al_2O_3}$ – содержание Al_2O_3 в 1 г модифицированного продукта, г/г;

C_{Ti} – количество титана в модифицированном продукте, ммоль/г;

M_{TiO_2} – молекулярная масса диоксида титана.

Текстурные характеристики изучали на автоматизированной волюмометрической установке ASAP 2020C (Micrometrics) путем измерения и обработки изотерм низкотемпературной адсорбции азота при 77 К. Общую удельную поверхность рассчитывали с использованием методов БЭТ, Баррета, Джойнера, Халенды (BJH), де Бура, а также t-метода. Дифференциальное распределение пор по размерам рассчитывали по методу BJH [28]. Перед измерениями образцы дегазировали в вакууме при 200°С в течение 15 ч. Рентгенофазовый анализ (**РФА**) осуществляли на дифрактометре ДНР–401 “Дифрей” с применением CuK_α-излучения ($\lambda_{Cu K_{\alpha ср}}$ = 0.154118 нм) в диапазоне углов 20°–60° (2θ). Качественный состав кристаллических фаз определяли, сопоставляя положения максимумов на дифрактограммах с данными картотеки ICDD. Оценку координационного состояния титана в составе синтезированных поверхностных структур осуществляли с помощью электронной спектроскопии диффузного отражения (**ЭСДО**). Спектры ЭСДО в УФ- и видимой областях получали на спектрофотометре Specord M40, снабженном интегрирующей сферой, в спектральном диапазоне 200–900 нм (15000–50000 см$^{-1}$) по однолучевой схеме. Спектры модифицированных образцов снимали относительно исходной матрицы, а дисперсных образцов анатаза и титаната алюминия – относительно оптического эталона (MgO). Поскольку в ранее проведенных работах было показано, что интегральный элек-

Таблица 1. Изменение состава нанослоистой системы TiO_2–Al_2O_3 в зависимости от количества циклов МН (n_{Ti})

n_{Ti}	0	1	2	3	4	6	8
C_{Ti}, ммоль/г	0	0.49	0.75	1.16	1.39	1.83	2.57
$m_{Al_2O_3}$, г/г	1	0.962	0.940	0.907	0.889	0.854	0.795
[Ti], ммоль/г Al_2O_3	0	0.51	0.80	1.28	1.56	2.14	3.23
Пересчет на TiO_2, мас. %	0	3.9	6.0	9.3	11.1	14.6	20.5

тронный спектр не позволяет надежно идентифицировать многофазные объекты, для определения возможного одновременного присутствия нескольких типов титаноксидных структур с разным координационным окружением был использован метод обработки интегральных спектров ЭСДО, позволяющий разделить спектр на отдельные составляющие [29].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе осуществления вышеперечисленных стадий МН на поверхности протекают преимущественно реакции электрофильного замещения поверхностных гидроксилов алюмооксидной матрицы по схеме [25]

$$m(\text{=Al–OH}) + \text{TiCl}_4 \rightarrow \\ \rightarrow (\text{=Al–O–})_m\,\text{TiCl}_{4-m} + m\text{HCl}. \quad (1)$$

Далее процесс парофазного гидролиза образующихся титаноксохлоридных группировок можно представить схемой

$$(\text{=Al–O–})_m\,\text{TiCl}_{4-m} + (4-m)\,\text{H}_2\text{O} \rightarrow \\ \rightarrow (\text{=Al–O–})_m\,\text{Ti}(\text{OH})_{4-m} + (4-m)\,\text{HCl}. \quad (2)$$

Повторение реакций (1), (2) заданное число раз сопровождается наращиванием титаноксидного слоя на поверхности дисперсной пористой матрицы и формированием нанослоистого композита TiO_2–Al_2O_3. Изменение состава нанослоистой системы TiO_2–Al_2O_3 в зависимости от количества циклов МН (табл. 1) наглядно демонстрирует снижение доли исходной матрицы в результате наращивания титаноксидного слоя на ее поверхности. Аппроксимация изменения содержания титана, отнесенного на грамм оксида алюминия, от количества проводимых циклов МН описывается линейной зависимостью: [Ti] = $= 0.377n_{Ti} + 0.08$ (ммоль/г Al_2O_3) (коэффициент корреляции $R^2 = 0.986$). При этом наличие свободного члена в выражении свидетельствует о том, что в ходе реализации первого цикла МН на поверхность носителя наносится большее количество титаноксидных структур, чем на последующих стадиях синтеза. Повышенный прирост синтезированных структур на первом цикле отмечался и ранее в ходе синтеза как на оксиде алюминия [25], так и на других дисперсных матрицах [30]. Повышенный прирост наносимых поверхностных наноструктур объясняли наличием на исходной поверхности матриц микропор, повышенной шероховатостью, появляющейся в результате диспергирования гранул, что проявлялось также в существенно большем уменьшении удельной поверхности после проведения первого цикла по сравнению со всеми последующими [26, 30].

Для подтверждения данного предположения рассмотрим характер изменения адсорбционно-структурных параметров γ-Al_2O_3 в процессе наращивания титаноксидных структур на основании изотерм низкотемпературной адсорбции азота. Из представленных изотерм (рис. 1) следует, что с увеличением количества проведенных циклов МН уменьшается общее количество адсорбируемого газа, что указывает на уменьшение суммарного объема адсорбционного пространства в образцах по мере наращивания титаноксидных структур и заращивания порового пространства. Уменьшение количества адсорбированного азота на начальном участке изотермы свидетельствует об уменьшении объема микропор носителя. В области относительных давлений от 0.40 до 0.99 p/p_0 на всех рассматриваемых изотермах наблюдается петля гистерезиса, указывающая на наличие мезопор как в исходном носителе, так и в модифицированных продуктах.

По результатам адсорбционно-структурных измерений исходного и модифицированных образцов проведено определение удельной поверхности, объема пор методами БЭТ, BJH и де Бура, распределения объема пор по размерам, а также объема пор в точке $p/p_0 = 0.99$. Исходя из данных, представленных в табл. 2, можно заключить, что абсолютные значения удельных поверхностей, рассчитанные с помощью моделей, положенных в основу используемых методов БЭТ, BJH, де Бура и t-метода, не полностью совпадают друг с другом. Однако наблюдается общая характерная тенденция их уменьшения по мере наращивания титаноксидных структур на поверхности γ-Al_2O_3. Аналогичный характер зависимости отмечается и при анализе изменения объема пор, определенного с помощью методов БЭТ, BJH и в точке

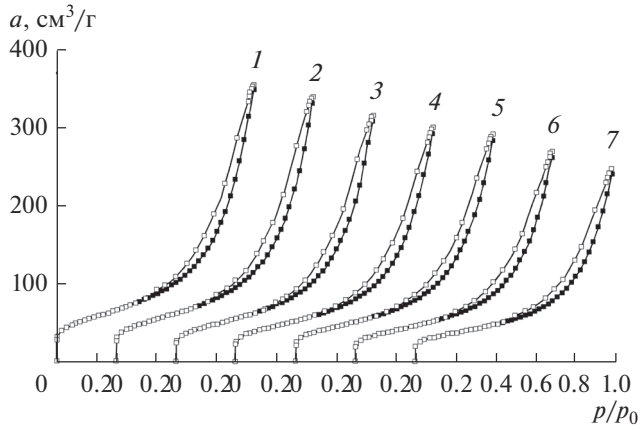


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота на γ-Al_2O_3: исходном (*1*) и модифицированном титаноксидными наноструктурами (*2–7*); n_{Ti} = 1 (*2*), 2 (*3*), 3 (*4*), 4 (*5*), 6 (*6*), 8 (*7*).

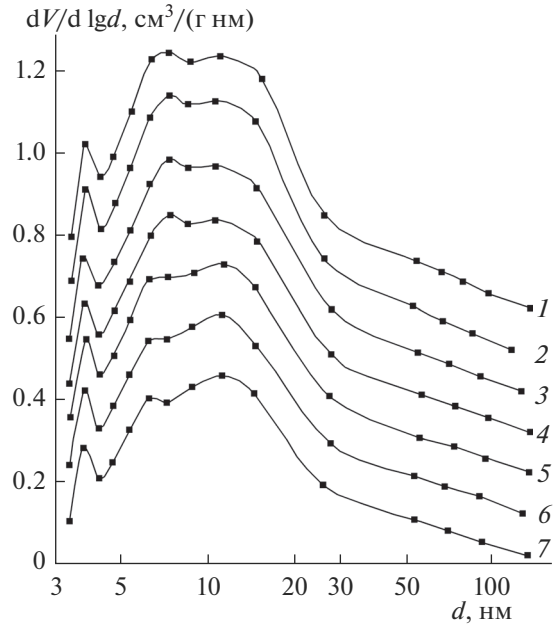


Рис. 2. Распределение объема пор γ-Al_2O_3 по размерам: исходном (*1*) и модифицированном титаноксидными наноструктурами (*2–7* – см. подпись к рис. 1).

$p/p_0 = 0.99$, от числа циклов последовательной обработки исходной матрицы парами тетрахлорида титана и воды.

На рис. 2 показано распределение объема пор по размерам, рассчитанное с помощью метода BJH. Наличие нескольких максимумов на представленных зависимостях указывает на присутствие пор с несколькими преимущественными размерами. Первый максимум свидетельствует о наличии мезопор со средним диаметром ~4 нм, а его смещение с увеличением числа циклов обработки указывает на уменьшение размера этого типа пор в образцах. Второй и третий максимумы подтверждают наличие мезопор с преимущественным диаметром 7.5 и 10.5 нм. Смещение всех максимумов, отмеченных на зависимости, по мере осуществления последовательного синтеза в область меньших размеров, а также уменьшение удельной поверхности и объема пор указывают на постепенное заращивание порового пространства алюмооксидной матрицы.

Важно определить, связано ли это с заращиванием порового пространства или может быть обусловлено разбавлением исходного образца синтезируемой фазой, снижающей в составе композита долю исходной матрицы. На рис. 3 представлены зависимости экспериментально полученных и рассчитанных исходя из простого разбавления адсорбционно-структурных параметров от количества нанесенных титаноксидных структур. Для всех модифицированных образцов отмечаются более низкие значения структурных характеристик (объема пор и удельной поверхности), полу-

Таблица 2. Сводные адсорбционно-структурные данные системы γ-Al_2O_3–титаноксидные структуры

n_{Ti}	$S_{уд}$, м^2/г	Объем пор в точке p/p_0 = = 0.99, см^3/г	Размер пор, нм	$S_{уд}$, м^2/г	Объем пор, см^3/г	$S_{уд}$, м^2/г	Объем пор, см^3/г	$S_{уд}$, м^2/г *t*-метод
	метод БЭТ			метод BJH		метод де Бура		
0	209	0.55	10.5	203	0.57	210	0.48	204
1	194	0.52	10.7	193	0.55	197	0.45	180
2	172	0.49	11.3	179	0.51	174	0.43	161
3	163	0.46	11.3	167	0.48	166	0.41	149
4	160	0.45	11.1	163	0.47	162	0.40	149
6	143	0.41	11.4	150	0.43	145	0.36	137
8	131	0.37	11.5	136	0.40	133	0.34	122

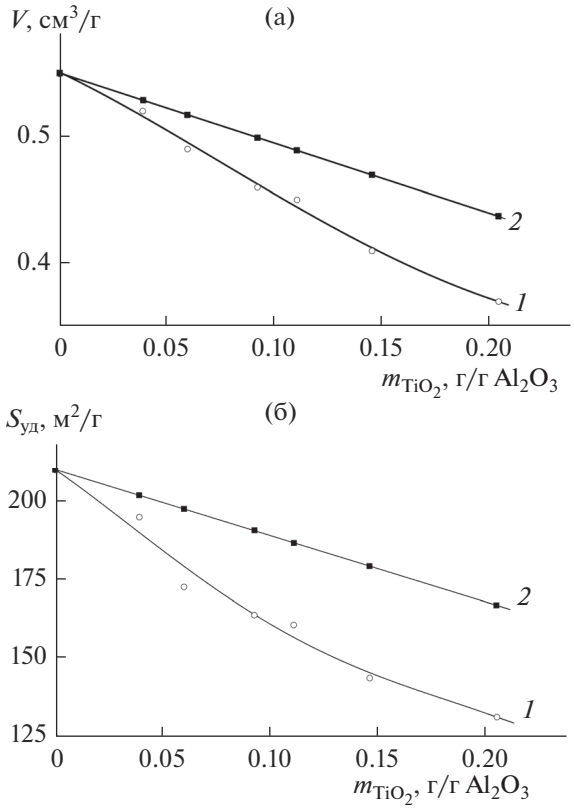


Рис. 3. Зависимости объема пор в точке $p/p_0 = 0.99$ (а) и удельной поверхности по БЭТ (б), определенных экспериментально (*1*) и рассчитанных исходя из простого разбавления исходной матрицы диоксидом титана (*2*), от количества нанесенных титаноксидных структур.

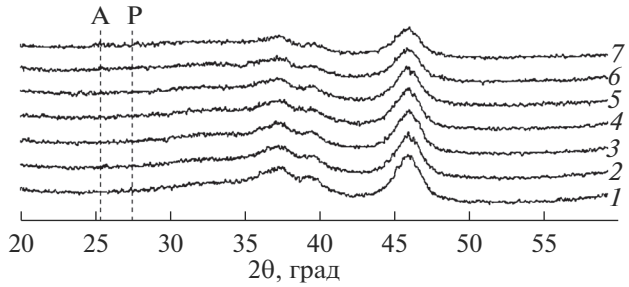


Рис. 4. Дифрактограммы γ-Al_2O_3: исходного (*1*) и модифицированного титаноксидными наноструктурами (*2*–*7* – см. подпись к рис. 1); Р – рутил, А – анатаз.

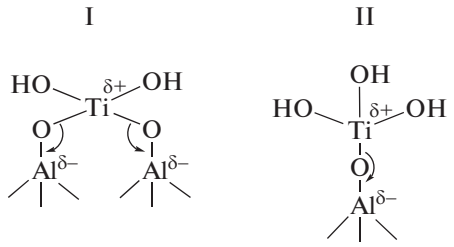
ченные экспериментально, по сравнению с рассчитанными исходя из простого разбавления. То есть в результате синтеза происходит нанесение структурных единиц титаноксидной фазы и на поверхность пор исходной алюмооксидной матрицы, сопровождающееся формированием конформного покрытия.

РФА полученных композитов выявил лишь уменьшение (по мере увеличения содержания титаноксидных структур) интенсивности сигнала γ-Al_2O_3 (рис. 4). Отсутствие рефлексов, характерных для кристаллических фаз анатаза и рутила, несмотря на достаточное для идентификации РФА количество нанесенных структур (табл. 1), свидетельствует о формировании в поровом пространстве матрицы рентгеноаморфного покрытия.

Из анализа спектров ЭСДО синтезированных образцов (рис. 5) можно заключить, что уже после 1-го цикла МН в электронном спектре фиксируется появление фундаментальной полосы поглощения (**ПП**) с серединой в области 300–320 нм, вызванной формированием на поверхности носителя титаноксидных структур, химически связанных с алюмооксидной матрицей. С увеличением числа циклов обработки наблюдается монотонный сдвиг ПП в область более низких частот.

Математическая обработка полученных данных – разделение на компоненты, описываемые распределением Ферми-Дирака [31], – позволила установить, что наблюдаемые спектральные полосы представляют собой суперпозиции спектров с переносом заряда (см. табл. 3), соответствующих наличию на поверхности матрицы титаноксидных структур с различным координационным окружением атома титана [29].

Проведение первого цикла МН приводит к появлению двух типов поверхностных структур с серединой ПП (E_0) 4.52 и 4.07 эВ, отличающихся строением титан-кислородного координационного полиэдра. Сопоставляя полученный спектр (рис. 5, кривая *1*) со спектром Al_2TiO_5 (рис. 5, кривая *8*), можно предположить, что титан в титаноксидной структуре с $E_0 = 4.52$ эВ близок по строению координационного полиэдра к состоянию титана в титанате алюминия [32]. Учитывая, что титан в составе первого монослоя может быть связан с поверхностью носителя одной или двумя связями Al–O–Ti, можно предположить, что фундаментальная ПП с $E_0 = 4.52$ эВ соответствует титаноксидной структуре с наибольшим смещением электронной плотности от атома Ti к окружающим его атомам кислорода, т.е. полифункционально связанной с поверхностью носителя (схема I), а с $E_0 = 4.07$ – титаноксидной структуре, связанной с носителем монофункционально (схема II). Сопоставление интенсивностей наблюдаемых ПП (см. табл. 3) указывает на присоединение титаноксидных структур к алюмооксидной матрице преимущественно монодентатно.



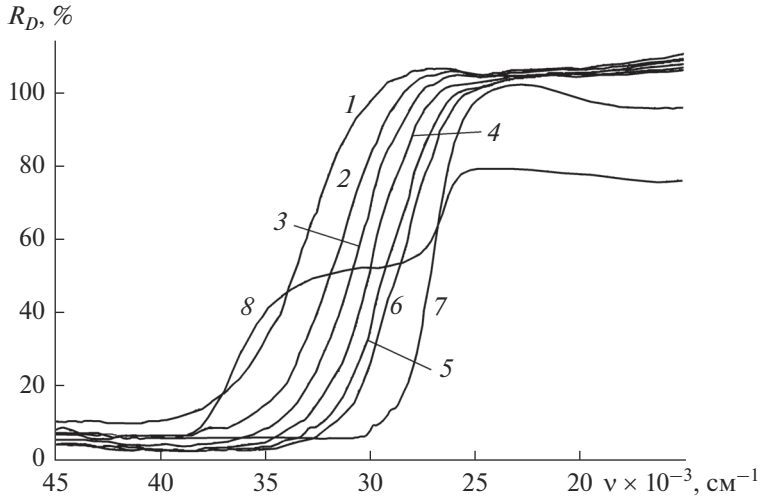


Рис. 5. ЭСДО синтезированных композитов TiO_2–Al_2O_3 (*1*–*6*), образцов анатаза (*7*) и Al_2TiO_5 (*8*); n_{Ti} = 1 (*1*), 2 (*2*), 3 (*3*), 4 (*4*), 6 (*5*), 8 (*6*).

После нанесения второго титаноксидного монослоя полоса с E_0 = 4.52 эВ в спектре уже не проявляется, но появляется ПП с E_0 = 3.80 эВ, соответствующая координации титана в малоискаженном тетраэдрическом полиэдре [29], причем по мере увеличения толщины синтезируемого слоя и уменьшения индукционного эффекта от наличия более электроотрицательной матрицы положение середины ПП монотонно сдвигается от 3.80 к 3.55 эВ симбатно повышению симметрии тетраэдра [$TiO_{4/2}$].

Интенсивность полосы с E_0 = 4.07–4.09 эВ с увеличением числа циклов обработки поверхности носителя снижается с 87.5 до 13.2% (при n_{Ti} = 1 и 4 соответственно). Это вызвано эффектом перекрывания поверхности [19, 33], сущность которого заключается в уменьшении с ростом числа циклов МН доступности компонентов, составляющих матрицу, и, соответственно, влияния матрицы на свойства наращиваемого покрытия. После проведения 6 циклов МН в спектре присутствует только полоса с E_0 = 3.62 эВ, соответствующая тетраэдрически координированному титаноксидному комплексу.

Следует отметить, что исчезновение в спектрах ЭСДО после 6 циклов МН полос, относящихся к титаноксидным полиэдрам, непосредственно связанным с алюмооксидной матрицей, свидетельствует об ограничении толщины приповерхностного слоя материала, из которого возможно рассеяние падающего излучение за пределы твердого тела. Исходя из геометрических размеров формирующихся на поверхности титаноксидных полиэдров (при к. ч. Ti, равном 4 высота тетраэдра [$TiO_{4/2}$] составляет 0.22–0.25 нм) толщина указанного поверхностного слоя не превосходит 1.5 нм.

Дальнейшее наращивание титаноксидного покрытия приводит к появлению межфункцио-

Таблица 3. Результаты обработки спектров ЭСДО полученных образцов

Образец	ν, см$^{-1}$	E_0, эВ	*I*, %	ν, см$^{-1}$	E_0, эВ	*I*, %	ν, см$^{-1}$	E_0, эВ	*I*, %	ν, см$^{-1}$	E_0, эВ	*I*, %
	полоса 1			полоса 2			полоса 3			полоса 4		
Al_2TiO_5	35910	4.45	63.5							26630	3.29	36.5
Анатаз										26870	3.33	100
1*	36490	4.52	12.5	32840	4.07	87.5						
2*				32810	4.07	49.6	30610	3.80	50.4			
3*				32430	4.02	31.5	30090	3.73	68.5			
4*				32980	4.09	13.2	29630	3.67	86.8			
6*							29160	3.62	100			
8*							28 660	3.55	93.9	27000	3.35	6.1

* n_{Ti}.

нальных взаимодействий между привитыми титаноксидными группировками, вследствие чего к. ч. Ti повышается до 6, а структура координационного комплекса $[TiO_{6/2}]$ приближается к строению полиэдра, характерному для объемного оксида титана (анатаза).

Таким образом, получение титаноксидного покрытия по технологии МН позволяет не только регулировать размерные характеристики порового пространства носителя, но и управлять координационным состоянием атомов модификаторов, что открывает перспективы создания каталитически активных материалов с высокими активностью (в том числе за счет развитой поверхности) и селективностью (как это наблюдается при нанесении ванадатов различного состава в системе V_2O_5–Al_2O_3 [34]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что в ходе химического модифицирования γ-Al_2O_3 по методу МН на первых циклах синтеза на поверхности матрицы образуются искаженные титаноксидные наноструктуры, формирующие при продолжении циклической обработки конформное рентгеноаморфное титаноксидное покрытие. При этом в ходе нанесения покрытия возможно направленное регулирование не только текстурных характеристик алюмооксидного носителя (удельной поверхности, объема и размера пор), но и координационного состояния титана в составе привитых оксидных полиэдров материала вида ядро/оболочка, что может найти применение в создании твердофазных каталитических систем с управляемыми активностью и селективностью.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Химическая сборка наноматериалов” Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) при поддержке Минобрнауки России (уникальный идентификатор проекта RFMEFI60719X0328).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jung C.-K., Bae I.-S., Song Y.-H., Kim T.-K., Vlcek J., Musil J., Boo J.-H.* Synthesis of TiO_2 Photocatalyst and Study on Their Improvement Technology of Photocatalytic Activity // Surf. Coat. Technol. 2005. V. 200. № 1–4. P. 534–538. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.106
2. *Агафонов А.В., Виноградов А.В.* Каталитически активные материалы на основе диоксида титана. Пути повышения фотокаталитической активности // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. № 7. С. 79–81. https://doi.org/10.1134/S0018143908070242
3. *Gaya U.I., Abdullah A.H.* Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Organic Contaminationts over Titanium Dioxide: A Review of Fundamentals, Progress and Problems // J. Photochem. Photobiol. C. 2008. V. 9. № 1. P. 1–12. https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003
4. *Feng G., Liu S., Xiu Z., Zhang Y., Yu J., Chen Y., Wang P., Yu X.* Visible Light Photocatalytic Activites of TiO_2 Nanocrystals Doped with Upconversion Luminescence Agent // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 35. P. 13692–13699. https://doi.org/10.1021/jp802476t
5. Синтез, свойства и применение диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью в кремниевых приборах / Отв. ред. Асеев А.Л., Гриценко В.А. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. 157 с.
6. *Grätzel M.* Mesoporous Oxide Junctions and Nanostructured Solar Cells // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 1999. V. 4. № 4. P. 314–321. https://doi.org/10.1016/S1359-0294(99)90013-4
7. *Hamann T.W., Martinson A.B., Elam J.W., Pellin M.J., Hupp J.T.* Atomic Layer Deposition of TiO_2 on Aerogel Templates: New Photoanodes for Dye-Sensitized Solar Cells // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 27. P. 10303–10307. https://doi.org/10.1021/jp802216p
8. *Holgado M.J., Inigo A.C., Rives V.* Surface Texture Properties of TiO_2 (Rutile) Pigments // J. Mater. Sci. Lett. 1995. V. 14. № 14. P. 991–993. https://doi.org/10.1007/BF00274628
9. *Foger K., Anderson J.D.* Thermally Stable SMSI Suports: Iridium Suppported on TiO_2–Al_2O_3 and on Ce-Stabilized Anatase // Appl. Catal. 1986. V. 23. № 1. P. 139–155. https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81458-X
10. *Zhaobin W., Qin X., Xiexian G., Sham E.L., Grange P., Delmon B.* Titania-Modified Hydrodesulphurization Catalysts: I. Effect of Preparation Techniques on Morphology and Properties of TiO_2–Al_2O_3 Carrier // Appl. Catal. 1990. V. 63. № 1. P. 305–317. https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81721-2
11. *Ding Z., Hu X., Yue P.L., Lu G.Q., Greenfield P.F.* Synthesis of Anatase TiO_2 Supported on Porous Solids by Chemical Vapor Deposition // Catal. Today. 2001. V. 68. № 1–3. P. 173–182. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00298-X
12. *Артемьев Ю.М., Рябчук В.К.* Введение в гетерогенный фотокатализ. СПб.: Изд-во СПбУ, 1999. 304 с.
13. *Ding Z., Lu G.Q., Greenfield P.F.* Role of the Crystallite Phase of TiO_2 in Heterogeneous Photocatalysis for Phenol Oxidation in Water // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 19. P. 4815–4820. https://doi.org/10.1021/jp993819b
14. *Kawahara T., Ozawa T., Iwasaki M., Tada H., Ito S.* Photocatalytic Activity of Rutile–Anatase Coupled TiO_2 Particles Prepared by a Dissolution–Reprecipitation Method // J. Colloid Interface Sci. 2003. V. 267. № 2. P. 377–381. https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00755-0
15. *Jimmy C.Y., Yu J., Ho W., Zhang L.* Preparation of Highly Photocatalytic Active Nano-Sized TiO_2 Particles via Ultrasonic Irradiation // Chem. Commun.

2001. № 19. P. 1942–1943.
https://doi.org/10.1039/B105471F

16. *Tian G., Fu H., Jing L., Tian C.* Synthesis and Photocatalytic Activity of Stable Nanocrystalline TiO_2 with High Crystallinity and Large Surface Area // J. Hazard. Mater. 2009. V. 161. № 2–3. P. 1122–1130.
https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.065

17. *Cameron M.A, Gartland I.P., Smith J.A., Diaz S.F., George S.M.* Atomic Layer Deposition of SiO_2 and TiO_2 in Alumina Tubular Membranes: Pore Reduction and Effect of Surface Species on Gas Transport // Langmuir. 2000. V. 16. № 19. P. 7435–7444.
https://doi.org/10.1021/la9916981

18. *Aarik J., Aidla A., Mändar H., Uustare T., Schuisky M., Hårsta A.* Atomic Layer Growth of Epitaxial TiO_2 Thin Films from $TiCl_4$ and H_2O on α-Al_2O_3 Substrates // J. Cryst. Growth. 2002. V. 242. № 1–2. P. 189–198.
https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)01426-4

19. *Малыгин А.А., Малков А.А., Соснов Е.А.* Структурно-размерные эффекты и их применение в системах “ядро-нанооболочка”, синтезированных методом молекулярного наслаивания // Изв. Академии наук. Сер. хим. 2017. № 11. С. 1939–1962.
https://doi.org/10.1007/s11172-017-1971-9

20. *Жиляева Н.А., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Басов Н.Л., Михайловский С.В., Малыгин А.А., Ярославцев А.Б.* Окислительное дегидрирование этана на оксидных материалах в импульсном микрокаталитическом и мембранном реакторах // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 11. С. 1202–1209.
https://doi.org/10.1134/S002016851811016X

21. *Xiong G., Elam J.W., Feng H., Han C.Y., Wang H.-H., Iton L.E., Curtiss L.A., Pellin M.J., Kung M., Kung H., Stair P.C.* Effect of Atomic Layer Deposition Coatings on the Surface Structure of Anodic Aluminum Oxide Membranes // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 29. P. 14059–14063.
https://doi.org/10.1021/jp0503415

22. *Mokrushin A.S., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Akkuleva K.T., Antipov V.V., Zaharova N.V., Malygin A.A., Bukunov K.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T.* Oxygen Detection Using Nanostructured TiO_2 Thin Films Obtained by the Molecular Layering Method // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 463. P. 197–202.
https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.208

23. *Липпенс Б.К., Стеггерда Й.Й.* Активная окись алюминия // Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Линсена Б.Н. М.: Мир, 1973. С. 190–232.

24. *Чукин Г.Д.* Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: Принта, 2010. 288 с.

25. *Малков А.А., Ищенко О.М., Коштял Ю.М., Васильева К.Л., Абызов А.М., Малыгин А.А.* Влияние температуры на формирование титаноксидных структур на поверхности γ-Al_2O_3 // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83. № 9. С. 1419–1423.
https://doi.org/10.1134/S1070427210090028

26. *Соснов Е.А., Малков А.А., Малыгин А.А.* Влияние химико-технологических факторов на состав продуктов взаимодействия $TiCl_4$ с поверхностью кремнезема // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 7. С. 1074–1080.

27. *Бабко А.Н., Пилипенко А.Г.* Колориметрический анализ. М.: Химия, 1965. 407 с.

28. *Kruk M., Jaroniec M., Ko C.H., Ryoo R.* Characterization of the Porous Structure of SBA-15 // Chem. Mater. 2000. V. 12. № 7. P. 1961–1968.
https://doi.org/10.1021/cm000164e

29. *Соснов Е.А., Малков А.А., Малыгин А.А.* Новый вариант обработки электронных спектров диффузного отражения // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 4. С. 746–752.
https://doi.org/10.1134/S0036024409040219

30. *Коштял Ю.М., Малков А.А., Малыгин А.А.* Влияние температуры на формирование титаноксидных структур на мелкопористом кремнеземе // Журн. общ. химии. 2011. Т. 81. № 1. С. 43–50.
https://doi.org/10.1134/S1070363211010075

31. *Яворский Б.М. Детлаф А.А. Лебедев А.К.* Справочник по физике. М.: Оникс, 2006. 1056 с.

32. *Winkler E.R., Sarver J.F., Cutler I.B.* Solid Solution of Titanium Dioxide in Aluminum Oxide // J. Am. Ceram. Soc. 1966. V. 49. № 12. P. 634–637.
https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1966.tb13189.x

33. *Алесковский В.Б.* О природе твердых химических соединений // Журн. прикл. химии. 1982. Т. 55. № 4. С. 725–730.

34. *Schwarz O., Habel D., Ovsitser O., Kondratenko E.V., Hess C., Schomäcker R., Schubert H.* Impact of Preparation Method on Physico-Chemical and Catalytic Properties of VO_x/γ-Al_2O_3 Materials // J. Mol. Catal. A: Chem. 2008. V. 293. № 1–2. P. 45–52.
https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.07.009