

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 667.622.1

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ  
ДИОКСИДА ТИТАНА В ПРОЦЕССЕ ФРАГМЕНТАЦИИ

© 2020 г. Ю. В. Кузьмич<sup>1</sup>, Л. Г. Герасимова<sup>1, \*</sup>, М. В. Маслова<sup>1</sup>, Е. С. Щукина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук”, Апатиты, Мурманская область, 184209 Россия

\*e-mail: [gerasimova@chemy.kolasc.net.ru](mailto:gerasimova@chemy.kolasc.net.ru)

Поступила в редакцию 24.06.2019 г.

После доработки 22.10.2019 г.

Принята к публикации 29.10.2019 г.

С помощью рентгеновского дифракционного анализа и метода БЭТ, основанного на адсорбции–десорбции N<sub>2</sub>, изучены структурные и морфологические изменения частиц диоксида титана в процессе ультратонкой фрагментации. По уширению дифракционных рефлексов методом аппроксимации с применением функции псевдо-Фойгта рассчитаны размеры кристаллитов и микродеформаций, свидетельствующие о нарушении их структурного порядка с образованием фрагментов новой фазы, схожей с брукитом. При изучении морфологии частиц титановых фаз, установлено, что после механической активации в присутствии ПАВ адсорбция азота описывается изотермой типа IVa в области значений  $p/p^0$  0.1–0.95 и изотермой типа II при  $p/p^0$  выше 0.95. Петля гистерезиса изотерм образцов относится к типу H3, что характерно для частиц с пластинчатой морфологией. Пористая система частиц представлена мезопорами с диаметром, изменяющимися в пределах 20–50 нм. Общий объем микропор не превышает 10% от их общего объема. Из активированного образца при обжиге формируется монофазный продукт со структурой рутила с увеличением размера кристаллитов. Удельная поверхность диоксида титана после обжига изменяется в пределах 6.5–7.5 м<sup>2</sup>/г, что примерно в 3 раза превышает этот показатель для традиционных марок рутила.

**Ключевые слова:** диоксид титана, структура, фрагментация, механоактивация, микродеформация, кристаллиты, морфология поверхности

**DOI:** 10.31857/S0044185620040178

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Свойства твердых веществ в значительной степени определяются их структурой, ее стабильностью, а также морфологией поверхности частиц. В частности, четырехзарядный диоксид титана существует в виде трех структурных разновидностей – стабильного рутила и метастабильных анатаза и брукита [1–3]. Основой структур этих модификаций являются октаэдры TiO<sub>6</sub>, которые расположены так, что каждый ион кислорода принадлежит трем октаэдрам. Однако на один октаэдр в рутиле приходится – 2 общих ребра, в анатазе – 4, в бруките – 8. Этот факт влияет на прочность связи кислорода с титаном в кристаллической решетке. У рутила она сильнее, чем у анатаза и брукита. Поэтому рутил устойчив к атмосферным воздействиям и повышенной температуре, что позволяет использовать его в качестве базового наполнителя при изготовлении специальных лакокрасочных материалов для ответственных покрытий, эксплуатируемых в экстре-

мальных условиях, в том числе Арктики, косметики, высококачественной бумаги, а также в составе терморегулируемых клеев и герметиков, используемых в аэрокосмической отрасли [2]. Метастабильный анатаз является хорошим фотокатализатором. Каждая область использования диоксида титана предъявляет требования не только к его структуре, но и к поверхностным характеристикам, которые обеспечивают максимальный эффект при внесении его в состав изделий.

В последние десятилетия интерес к изучению структурных и морфологических особенностей диоксида титана значительно возрос, что связано с его уникальными свойствами. Как правило, свойства TiO<sub>2</sub> формируются при проведении его синтеза. Многие из известных методов синтеза (золь–гель, микроволновые, гидротермальные, гидрокхимические) сопряжены с определенными трудностями в их реализации, поскольку основаны на процессах, протекающих в жидкофазном режиме, что сопровождается образованием зна-

чительного количества стоков, требующих затрат на их утилизацию. Способы, основанные на фрагментации частиц при высокоэнергетическом воздействии, позволяют устранить недостатки “мокрой” химии [4]. Энергетический импульс, приобретенный при фрагментации частиц диоксида титана, может компенсироваться химической реакцией, например, при нанесении на поверхность частиц функциональных покрытий.

Целью настоящих исследований является изучение твердофазных процессов, основанных на механоактивации и термоллизе метастабильных оксотитановых фаз, изучение их структурных и морфологических характеристик.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метастабильное состояние системы (структуры) – благоприятная основа для направленного воздействия с формированием новых фаз заданного размера частиц с новыми свойствами поверхности и соответственно новым набором свойств. В качестве эффективных факторов воздействия выбрана комбинация из двух последовательных операций обработки: механоактивация и обжиг порошков. В результате высокоэнергетического воздействия достигается уменьшение размера частиц до нанометрового масштаба с образованием новой поверхности и одновременным ростом микродеформации кристаллической решетки с искажением связи между титаном и кислородом. При последующем обжиге удается упорядочить активированную механическим воздействием структуру частиц порошка.

Исходным объектом исследования служил порошок диоксида титана анатазной модификации, который получали из титановой соли –  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [5]. Соль прокачивали в электрической муфельной печи при температуре  $700^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Скорость нагревания до заданной температуры – 10 град/мин [6]. Полученный порошок помещали в планетарную мельницу Pulverisette-7 с емкостями, футерованными титаном, объемом 45 мл. Измельчающие элементы – титановые шары диаметром 10 мм. Скорость вращения рабочих емкостей – 750 об./мин. Массовое отношение шары : порошок = 10 : 1. Продолжительность обработки – 1 ч. Для устранения налипания порошка на стенки и шары добавляли поверхностьно-активное вещество (ПАВ) – олеиновая кислота, количество которой варьировали в пределах от 0.5 до 5 мас. %. Активированный порошок подвергали обжигу при  $830^\circ\text{C}$  в течение 2 ч.

Исходные, механоактивированные и прокаленные образцы изучались с помощью физико-химических методов. В частности, фазовый состав устанавливали с помощью дифрактометра Shimadzu XRD 6000 с программным обеспечением,

разработанном на основе метода Rietveld [7, 8], что позволяет идентифицировать фазы и осуществить оценку размеров частиц по показателю области когерентного рассеяния (ОКР), микронапряжений ( $\epsilon$ ) и проследить ход трансформационной эволюции фаз нанокристаллических частиц  $\text{TiO}_2$ . Для математического представления отдельных рефлексов дифрактограмм использовали функцию псевдо-Фойгта.

Приведенное уширение находили по выражению  $\beta^*(2\theta) = \beta(2\theta)\cos\theta/\lambda$  [7]. Авторы данной работы по величине экспериментального уширения определяют суперпозицию двух уширений – размерного  $\beta_s$  и деформационного  $\beta_d$ . Построением зависимости приведенного уширения от вектора рассеяния ( $s = 2\sin\theta/\lambda$ ) и экстраполяцией уширения на нулевое значение вектора рассеяния определяется размер кристаллита  $D = 1/\beta^*(2\theta = 0)$ . Микродеформацию  $\epsilon$  устанавливается по значению наклона зависимости приведенного уширения  $\beta_d(2\theta) = 4\epsilon t g\theta$ ,  $\epsilon = \Delta d/d$ , где  $\Delta d$  – изменение межплоскостного расстояния,  $d$  – межплоскостное расстояние.

Морфологические характеристики порошков (удельная поверхность, объем и размер пор) определяли на приборе TriStar 3020 Micromeritics (США) по показателям сорбции-десорбции азота.

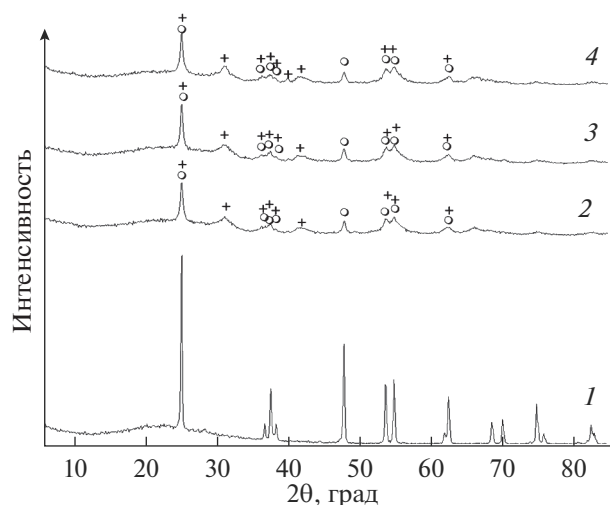
## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам рентгеновского дифракционного анализа (дифрактограммы на рис. 1, 2) удалось пронаблюдать структурный генезис диоксида титана при его ультратонкой фрагментации и при последующем обжиге полученного порошка.

Влияние механического воздействия на частицы анатаза с заданной добавкой ПАВ (0.5–5 мас. %) проявляется в снижении интенсивности дифракционных рефлексов на дифрактограммах, а также в появлении рефлексов новой фазы подобной брукиту. Уширения рефлексов, их смещение и перекрытие несколько затрудняют идентификацию фаз диоксида титана. Например, рефлексы анатаза (101) и брукита (120), (111) взаимно перекрываются. Однако некоторые рефлексы (002) указывают на структурную конверсию кристаллитов анатаза в фазу брукита.

Обжиг порошков после механоактивации при  $830^\circ\text{C}$  приводит к повышению кристалличности порошков с параллельным преобразованием нестабильной фазы по схеме: брукит–анатаз–рутил (рис. 2).

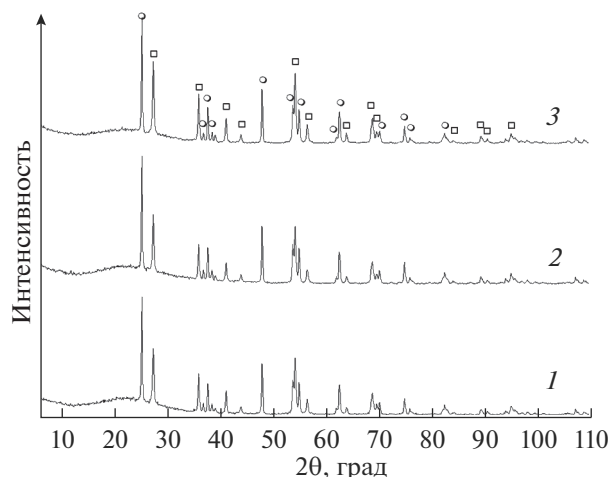
Результаты расчета размера кристаллитов и величины микронапряжений, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о том, что после механоактивации кристаллиты диоксида титана приобретают достаточно высокую степень деформационных изменений ( $\epsilon$  до 1.14%). Повышение расхода ПАВ до 2.5



**Рис. 1.** Дифрактограммы исходного анатаза и образцов после его механической активации при скорости 750 об./мин и продолжительности – 2 ч, добавка ПАВ, мас. %; 1 – исходный анатаз; 2 – 0.5; 3 – 2.5; 4 – 5. ○ – анатаз; + – брукит.

и 5 мас. % сопровождается снижением этого показателя в 2 раза. При этом степень деформации анатаза изменяется незначительно  $\epsilon = 0.22\text{--}0.3\%$ . Размер частиц кристаллитов анатаза и брукита изменяется от 18 до 27 нм. В образце после обжига преобладающей (более 90%) является фаза рутила. Перестройку структуры с ее уплотнением и увеличением размера кристаллитов претерпевают активированные фаза брукита и анатаза. По-видимому, увеличение продолжительности прокаливания будет способствовать снижению количества примеси анатаза в образце.

Влияние механоактивации на морфологию частиц диоксида титана (показатели удельной поверхности и общего объема пор) устанавливали по результатам адсорбции-десорбции азота по



**Рис. 2.** Дифрактограммы образцов после механоактивации и прокаливания при 830°C в течение 3 ч. Добавка ПАВ, мас. %; 1 – 0.5; 2 – 2.5; 3 – 5; ○ – анатаз; □ – рутил.

методам ВЕТ [9, 10], ВЖН [9, 11] и *t*-метод (Narkins-Jura) [12, 13].

Показано, что изучаемые объекты содержат весь спектр нанопор: микропоры (<2 нм), мезопоры (2–50 нм) и макропоры (>50 нм) [14]. Изотермы адсорбции-десорбции азота для образцов диоксида титана (рис. 3), построенные с использованием метода ВЕТ, позволяют охарактеризовать их на основании классификации IUPAC как тип IVa в области значений  $p/p^0$  от 0.1 до 0.95, а при  $p/p^0$  выше 0.95 изотермы относятся к типу II.

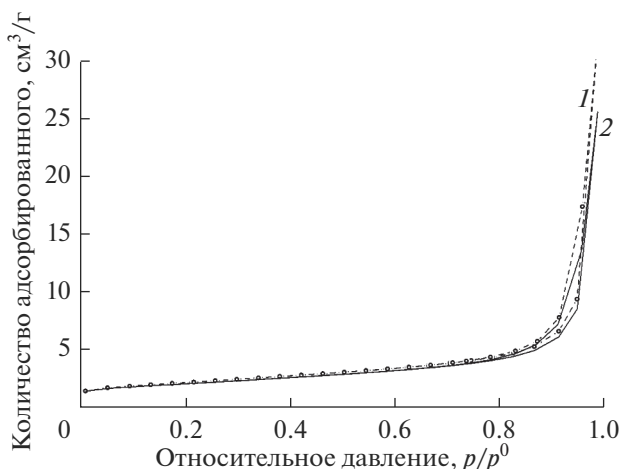
Согласно теории ВЕТ, для описания изотермы используют линейное уравнение [14]:

$$\begin{aligned} p/p^0/n(1 - p/p^0) &= \\ &= 1/n_m C + [(C - 1)/n_m C](p/p^0), \end{aligned}$$

где  $n$  – удельное количество адсорбата при относительном давлении  $p/p^0$ ;  $n_m$  – удельная емкость

**Таблица 1.** Размер области когерентного рассеяния и величины микронапряжений

Скорость 750 об./мин, без обжига						
Добавка ПАВ, мас. %	1		2.5		5	
	ОКР, нм	$\epsilon$ , %	ОКР, нм	$\epsilon$ , %	ОКР, нм	$\epsilon$ , %
Анатаз	27	0.30	25	0.22	21	0.24
Брукит	21	1.14	21	0.58	18	0.52
Скорость 750 об./мин, обжиг при 830°C, продолжительность – 3 ч						
Добавка ПАВ, мас. %	1		2.5		5	
	ОКР, нм	$\epsilon$ , %	ОКР, нм	$\epsilon$ , %	ОКР, нм	$\epsilon$ , %
Рутил	33	0.03	37	0.015	41	0.045
Анатаз	51	0.01	56	0.02	54	0.035

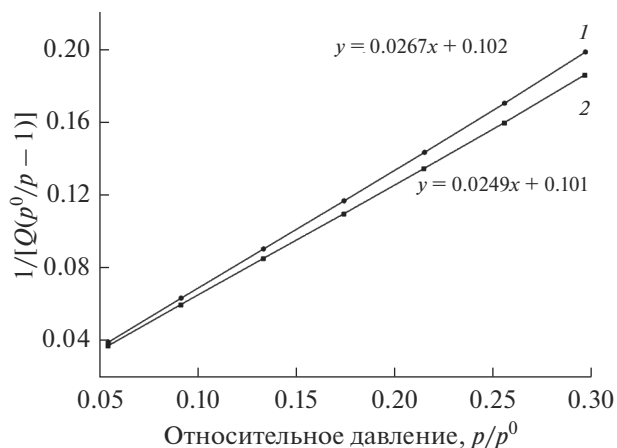


**Рис. 3.** Изотермы адсорбции-десорбции частиц диоксида титана после фрагментации. Условия – 750 об./мин, 2 ч. Прокаливание при 830°C, время – 3 ч. Пунктирная линия при добавке ПАВ – 5 мас. %, сплошная линия – 0.5 мас. %.

монослоя;  $C$  – параметр, экспоненциально связанный с энергией адсорбции монослоя. По величине параметра  $C$  можно охарактеризовать форму изотермы и определить точку  $B$ , которая соответствует началу прямолинейного среднего участка изотермы и используется для определения относительного давления, при котором завершается адсорбция монослоя и начинается многослойная адсорбция. Если параметр  $C$  низкий ( $\sim 50$ ), то точка  $B$  не может быть идентифицирована как четкая точка на изотерме. Происходит заметное наложение монослойной и многослойной адсорбции, и точная интерпретация емкости монослоя (нм) проблематична.

Как видно из рис. 3 у обоих образцов в начале изотермы отсутствует выраженное “колесо” (точка  $B$ ), что объясняется процессом многослойной адсорбции, маскирующей начальный однослойный процесс. Такое поведение изотермы на начальном участке происходит при низком параметре  $C$ , что и препятствует точной интерпретации удельной емкости монослоя. Характерное отличие от традиционных изотерм [15] – это линейность графика, которое соблюдается в интервале от 0.05 до 0.55  $p/p^0$ . В области относительных давлений выше диапазона линейности изотерма приобретает резкую крутизну, что является признаком узкого распределения мезопор по размеру.

Петля гистерезиса на изотермах обоих образцов относится к типу НЗ. Петли подобного типа отличаются следующими особенностями: ветвь адсорбции напоминает изотерму типа II; нижний предел ветви десорбции находится в кавитационно-индуцированном интервале значений относительного давления, что характерно для пластинчатых частиц с мезо- и макропорами.



**Рис. 4.** Линии ВЕТ для образцов после механической активации. Условия – 750 об./мин, 2 ч. Прокаливание при 830°C, время – 3 ч. 1 – 0.5 мас. % ПАВ, 2 – 5 мас. % ПАВ.

Характер петли гистерезиса позволяет утверждать, что исследуемые частицы диоксида титана после механической активации имеют пластинчатую структуру, что подтверждает данные полученные нами ранее [16].

Резкий рост изотермы в области петли гистерезиса ( $0.8 < p/p^0 < 1.0$ ) объясняется большой внешней поверхностью и наличием значительной мезопористости, началом поровой конденсации в крупных порах. Если отсутствует влияние стенок пор и краевые эффекты (мезопоры близкие к размеру 50 нм и макропоры) на частицы адсорбата (азот), то сорбция происходит по типу многослойного покрытия площади. На это также указывает отсутствие плато после верхнего края петли гистерезиса. Поры заполняются без образования полусферического мениска и продолжается многослойная конденсация на поверхности, как на беспористой поверхности.

При всех прочих равных параметрах процесса механической активации (рис. 3) количество введенного ПАВ оказывает следующее влияние на сорбционную емкость продукта: при добавке 0.5 мас. % удельная адсорбция при  $p/p^0 = 1$  достигает  $25.5 \text{ см}^3/\text{г}$ , а при 5 мас. % –  $31.9 \text{ см}^3/\text{г}$ .

График ВЕТ (рис. 4) линеен в диапазоне относительных давлений от 0.05 до 0.30  $p/p^0$ , это позволяет утверждать, в данном случае расчет удельной поверхности образцов после механической активации проведен с достаточной достоверностью (табл. 2).

Используя  $t$ -метод Harkins-Jura [16, 17] были определены площади поверхности образцов после фрагментации частиц диоксида титана и сделана оценка объема микропор. На рис. 5 приведе-

**Таблица 2.** Результаты исследования морфологии частиц исследуемых образцов различными методами

Метод	Параметр	Образец TiO <sub>2</sub> , количество ПАВ, мас. %		
		1	2.5	5
Метод ВЕТ	Удельная площадь поверхности (Одноточечный метод) при $p/p^0 = 0.297$ , м <sup>2</sup> /г	6.5414	7.5971	6.975
	Удельная площадь поверхности (Многоточечный метод) при $p/p^0 = 0.05-0.3$ , м <sup>2</sup> /г	6.6317	7.7233	7.0925
	Средняя ширина пор адсорбции, нм	7.84	7.71	8.06
	Общий объем адсорбирующих пор с диаметром пор менее 40 нм, при $p/p^0 = 0.297$ (Одноточечный метод), см <sup>3</sup> /г	0.013	0.015	0.014
Метод ВЈН, с поправкой Halsey	Адсорбционный совокупный объем пор частиц диаметром ( $V_{ads}$ ) – 1.7 нм – 300 нм, см <sup>3</sup> /г	0.039452	0.042407	0.049339
	Десорбционный совокупный объем пор частиц диаметром ( $V_{des}$ ) – 1.7 нм – 300 нм, см <sup>3</sup> /г	0.039463	0.042435	0.049354
	Средний диаметр пор (по адсорбции) $D_{ads}$ , нм	23.6336	21.8616	26.9504
	Средний диаметр пор (по десорбции) $D_{des}$ , нм	22.84	21.3439	26.1151
	Корректирующее уравнение Halsey: $t = 3.54[-5/\ln(p/p^0)]^{0/333}$ [20]			
Метод $t$ -графика, с уравнением Harkins–Jura	Точка пересечения с ординатой ( $Y_0$ ), см <sup>3</sup> /г	0.210606		
	Объем микропор ( $V$ ), см <sup>3</sup> /г	0.000326	0.000268	0.000266
	Наклон $t$ -графика ( $f$ ), см <sup>3</sup> /г нм	3.846004		
	Внешняя площадь поверхности ( $S$ ), м <sup>2</sup> /г	5.949	7.1318	6.5143
	Площадь микропор ( $S_{микро}$ ), м <sup>2</sup> /г	0.6827	0.5915	0.5782
	Количество адсорбированного N <sub>2</sub> , при $p/p^0 = 0.665$ , см <sup>3</sup> /г	3.2626	3.8017	3.4839
	Уравнение Harkins–Jura для определения толщины слоя: $t = [13.99/(0.034 - \lg(p/p^0))]^{0/5}$ [10]			

ны графики для двух образцов полученных при расходе ПАВ 0.5 и 5 мас. %. Для расчета стандартного  $t$ -графика использовано уравнение Harkins–Jura преобразованное De Voer J.H. [11, 18]:  $t = [13.99/(0.034 - \lg(p/p^0))]^{0/5}$ . Объем микропор определяется по выражению [13]:  $V = Y_0 \times 0.001547$ , см<sup>3</sup>/г, где  $Y_0$  – точка пересечения с ординатой  $t$ -графика, эквивалентная объему микропор; коэффициент 0.001547 – появляется при пересчете объема газа в объем жидкости. Используя значение наклона  $t$ -графика можно определить внешнюю поверхность адсорбента:  $S = f \times 1.547$ , м<sup>2</sup>/г, где  $f$  – наклон  $t$ -графика, см<sup>3</sup>/г нм.

Полученные данные по площади внешней поверхности позволяют оценить площадь микропор, используя значение общей поверхности адсорбции:

$$S_{\text{микро}} = S_{\text{ВЕТ}} - S = 6.6317 - 5.949 = 0.6827 \text{ м}^2/\text{г}.$$

Метод, разработанный Barrett–Joyner–Halenda (ВЈН) [15] для определения объема и площади мезопор в результате модифицирования уравнения Kelvin’a, обладает определенными достоинствами и широко используется. Однако при этом следует отметить, что по данным Di Renzo [12, 19] кривая распределения пор по размерам ВЈН смещена в сторону меньших диаметров пор по сравнению с результатами метода основанного на современной теории нелокального функционала плотности (*nonlocal density functional theory* – NLDFT) примерно на 25% в широком диапазоне изменения диаметра пор.

В работе мы пользовались методом ВЈН. Для расчета размера пор использовали выражение, предложенное авторами [15]:  $D = 4 \times 10^3 \times V_{\text{cum}}/S_{\text{cum}}$ ,

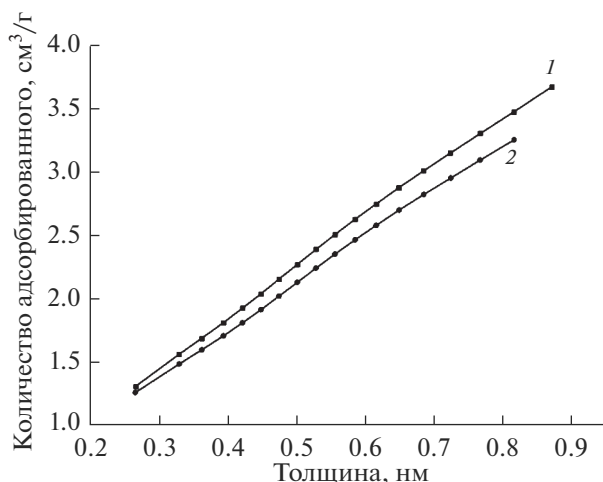


Рис. 5. Вид  $t$ -графика для двух образцов после механической активации диоксида титана с добавкой ПАВ 1 – 5 мас. %; 2 – 0.5 мас. %.

где  $V_{cum}$  и  $S_{cum}$  – кумулятивные объем и площадь пор, соответственно.

Как видно, в обоих случаях (1 и 5 мас. % ПАВ) зависимость объема пор от среднего размера пор имеет два максимума – первый в области 3 нм, второй в области 30 нм. Однако характер хода зависимости позволяет высказать предположение о том, что в исследуемых объектах имеются как микропоры (менее 2 нм), так и макропоры (более 50 нм). Количественная оценка пор в данных диапазонах ограничена техническими характеристиками прибора TriStar 3020 Micromeritics (США).

В табл. 2 сведены результаты, полученные при изучении различными способами поверхностных свойств образцов диоксида титана после фрагментации с различной добавкой ПАВ и их последующего обжига.

### ВЫВОДЫ

С помощью РФА показано, что в условиях механоактивации анатаза формируются фрагменты новой фазы схожей с брукитом. При обжиге активированных образцов удастся упорядочить структуру кристаллитов. При этом примерно в 2 раза увеличивается их размер, и диоксид титана приобретает структуру рутила. При обжиге неактивированного анатаза такая конверсия достигается лишь при длительном прокаливании при 900°C.

По уширению дифракционных рефлексов методом аппроксимации с применением функции псевдо-Фойгта найдены величины размера кристаллитов (ОКР) и микродеформаций ( $\epsilon$ ). После механоактивации без обжига размер кристаллитов не превышает 20 нм, после обжига – 40 нм. Аналогичная зависимость характерна и для величины микронапряжения.

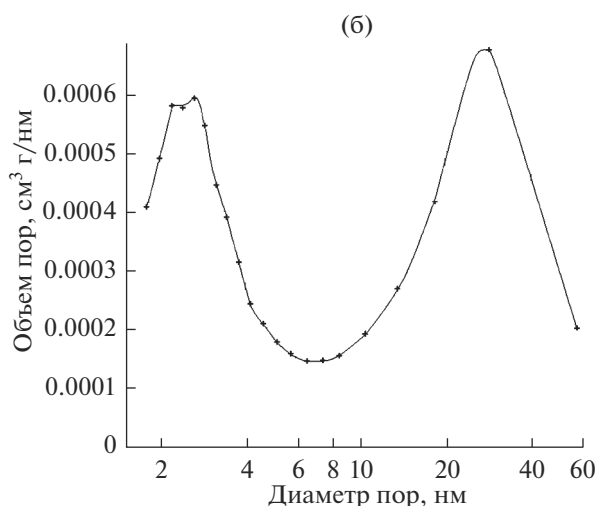
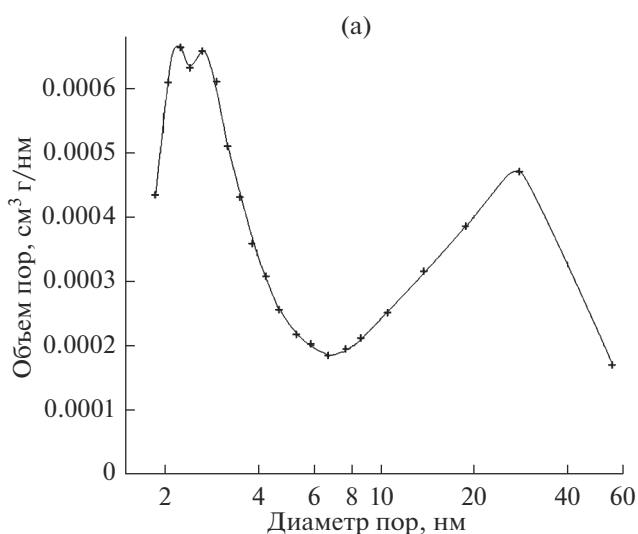


Рис. 6. Зависимость объема пор от диаметра пор. Десорбция азота на частицах диоксида титана после механической активации в присутствии: (а) 0.5 мас. %; (б) 5 мас. % ПАВ.

При изучении поверхностных свойств титановых фаз, установлено, что после механической активации в присутствии ПАВ адсорбция азота описывается изотермой типа IVa в области значений  $p/p^0$  0.1–0.95, при  $p/p^0$  выше 0.95 изотермы относятся к типу II. Петля гистерезиса изотерм образцов относится к типу H3, что характерно для частиц с пластинчатой морфологией. Пористая система частиц представлена мезопорами с диаметром, изменяющимся в пределах 20–50 нм. Общий объем микропор не превышает 10% от общего объема.

Удельная поверхность диоксида титана после обжига изменяется в пределах 6.5–7.5 м²/г, что примерно в 3 раза превышает этот показатель для диоксида титана, полученного по традиционной технологии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Guoma P.I., Mills M.J.* // J. Am. Ceram. Soc. 2001. V. 84. Is. 3. P. 619–622.
2. *Salari M., Rezaee M., Mousavikoie S.M., Marashi P., Aboutalebi H.* // International J. Modern Physics B. 2008. V. 22. № 18n19. P. 2955–2961.
3. *Muscat J., Swamy V., Harrison N.M.* // Physical Review B. 2002. V. 65. 224112. P. 224112-1–224112-15.
4. *Raiender G., Giri P.K.* // J. Alloys and Compounds. 2016. V. 676. P. 591–600.
5. *Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Щукина Е.С.* // Химическая технология. 2008. № 6. С. 241–244.
6. Патент 2613509 РФ, МПК С01G 23/047, В82В 3/00 (2006.01). Способ получения диоксида титана / Герасимова Л.Г., Кузьмич Ю.В., Николаев А.И., Щукина Е.С., Киселев Ю.Г.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2015151982/05; заявл. 03.12.15; опубл. 16.03.17. Бюл. № 8.
7. *Кожевников Н.С., Курлов А.С., Урицкая А.А., Ремпель А.А.* // Журн. структурной химии. 2004. № 45. С. 156–161.
8. *Курлов А.С., Гусев А.И.* // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. № 3 С. 383–392.
9. *Mingming Wei, Li Zhang, Yongqiang Xiong, Jinhua Li, Ping'an Peng* // Microporous and Mesoporous Materials. 2016. V. 227. P. 88–94.
10. *Harkins W.D., Jura G.* Surfaces of Solids. XIII // J. American Chemical Society. 1944. V. 66. Is. 8. P. 1366–1373.
11. *De Boer J.H., Lippens B.C., Linsen B.G. et al.* // J. Colloid and Interface Science. 1966. V. 21. Is. 4. P. 405–414.
12. *Di Renzo F., Galarneau A., Trems P., Tanchoux N., Fajula F.* // Studies in Surface Science and Catalysis. 2002. V. 142. P. 1057–1066.
13. *Neimark A.V., Ravikovitch P.I., Vishnyakov A.* // J. Physics: Condensed Matter. 2003. V. 15. № 3. 1. 347. P. 347–367.
14. *Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.* // J. Am. Chem. Soc. 1938. 60(2). P. 309–319.
15. *Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P.* // J. American Chemical Society. 1951. V. 73. № 1. P. 373–380.
16. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W.* // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. Is. 9–10. P. 1051–1069.
17. *Вячеславов А.С., Ефремова М.* Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов (Методическая разработка) Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах. М., 2011. 65 с.
18. *Валеева А.А., Петровых К.А., Шретнер Х., Ремпель А.А.* // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 11. С. 1221–1227.
19. *Lu H.M., Zhang W.X., Jiang Q.* // Advanced Engineering Materials. 2003. V. 5. Is. 11. P. 787–788.
20. *Zhang H., Banfield J.F.* // The J. Physical Chemistry B. 2000. V. 104. Is. 15. P. 3481–3487.