

УДК 544.022.4

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ И СТРУКТУРЫ
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ФОТОАКТИВНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА****Д.В. Дягилев¹, Т.А. Ларичев¹, В.М. Пугачев^{1,2}, А.А. Владимиров^{1,2}, Л.В. Сотникова¹,
Т.С. Манина², А.Ю. Степанов¹, Ю.Н. Дудникова¹**¹Кемеровский государственный университет, Россия

E-mail: denisd@rambler.ru

²Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово, Россия*Статья поступила 28 апреля 2014 г.*

Исследовано влияние значения величины рН синтеза геля титаната аммония и значения температуры процесса дегидратации ксерогеля на фазовый состав, степень кристалличности и дисперсность фотоактивных порошков TiO_2 . Показана возможность получения метастабильной анатазной модификации TiO_2 с высокой степенью кристалличности. Исследованы текстурные, адсорбционные и фотокаталитические характеристики полученных дисперсий. Методами атомно-силовой микроскопии и спектральной турбидиметрии выявлено присутствие в водных дисперсиях фотокатализаторов агрегатов частиц и агрегатов-сростков, обуславливающих окрашивание TiO_2 органическими красителями.

Ключевые слова: диоксид титана, анатаз, рутил, фотокатализатор, синтез, золь-гель метод, адсорбция.

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана (TiO_2) в кристаллической модификации анатаз или в смеси кристаллических фаз (анатаз, рутил, брукит) проявляет высокую активность в фотостимулированных каталитических реакциях [1]. В настоящее время использование фотокаталитических материалов на основе нанокристаллического диоксида титана в технологиях фотокаталитической очистки получило широкое распространение. Использование TiO_2 для создания самоочищающихся фотокаталитических поверхностей обосновано его высокой фотохимической стабильностью, экологической безопасностью и сравнительно невысокой стоимостью. Вследствие того, что фотостимулированные окислительно-восстановительные реакции происходят на поверхности TiO_2 , кроме оптимального фазового состава, фотокатализатор (ФК) должен обладать развитой удельной поверхностью более $50 \text{ м}^2/\text{г}$ [2].

Принято считать, что основные структурные характеристики TiO_2 — фазовый состав, дисперсность, удельная поверхность и пористость — задаются химической природой и условиями осаждения вещества-предшественника, чаще всего геля гидратированного диоксида титана (ГДТ). Структура и физические свойства геля ГДТ зависят от рН в момент образования твердой фазы [3]. При последующем термическом разложении геля ГДТ условия осаждения определяют соотношение фаз анатаз—рутил, температуру фазовых превращений аморфного TiO_2 в метастабильную модификацию анатаз или в термодинамически стабильную фазу рутил. Кроме того, и пористость, и сорбционные свойства TiO_2 , так же как и природа, и сила кислотных центров поверхности, зависят от рН осаждения [4, 5].

Распространенным методом сравнительной оценки фотокаталитической активности порошкообразных ФК является исследование скорости реакции фотодеградации красителей (Кр) в водном растворе в их присутствии. Однако на процесс фотокаталитической деструкции органических веществ сильное влияние оказывает степень агрегации и агрегативная устойчивость дисперсий частиц ФК, а также сорбционная способность поверхности ФК по отношению к веществу, подвергающемуся разложению. Кроме того, активность ФК на основе TiO_2 также сильно зависит и от природы используемых реагентов [6]. Поэтому не прекращаются исследования, направленные на выявление закономерностей фазовых переходов в ГДТ, полученных в различных условиях, и факторов, влияющих на повышение устойчивости метастабильной фазы анатаза.

Таким образом, исследование активности ФК тесно связано с исследованием их дисперсионных, фазовых и структурных характеристик. Для получения достоверной информации о взаимосвязи функциональных свойств материалов с характеристиками поверхности наноразмерных систем необходимо проводить комплексное исследование их дисперсионных и структурных свойств.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния величины рН синтеза ГДТ на фазовый состав порошков высокодисперсного TiO_2 , величину температуры фазовых переходов ксерогеля титаната аммония, полученного золь-гель методом. Кроме того, рассмотрены вопросы структурирования частиц ФК в водных дисперсиях и проведен сравнительный анализ фотокаталитической активности и сорбционной емкости порошков TiO_2 в растворах органических Кр анионного и катионного типа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтезировать высокодисперсный TiO_2 в виде индивидуальной фазы или гетерофазной системы можно с применением широко используемого золь-гель метода, включающего осаждение геля ГДТ с последующей его пептизацией, сушкой и термической дегидратацией при различных температурах. На формирование той или иной фазы TiO_2 основное влияние оказывают условия процесса осаждения и термической дегидратации геля ГДТ.

Используемая в работе методика синтеза фотоактивных порошков TiO_2 была разработана авторами ранее [7, 8]. Получаемые порошки ФК имеют высокое содержание фазы анатаз, по структурным и фотокаталитическим свойствам близки к характеристикам промышленного ФК Degussa P25. Отличительной особенностью методики синтеза ФК является использование раствора хлорида титана в этиловом спирте в качестве титансодержащего реагента, применение установки контролируемого двухструйного синтеза (КДК) [9] для смешения реагентов, использование высоких температур дегидратации ксерогеля титаната аммония при сокращенном времени термического воздействия.

Для исследования влияния величины рН синтеза ксерогеля на изменение фазового состава и температуры рутилизации, а также на формирование структурных, дисперсионных и сорбционных характеристик фотокаталитического TiO_2 был выбран диапазон изменения величины рН от 7 до 10 единиц. Органоминеральный раствор хлорида титана в этиловом спирте с концентрацией 15 % использовали в качестве титансодержащего реагента. Синтез титаната аммония проводили в термостатируемом реакторе с использованием установки КДК. В ходе синтеза устанавливались и поддерживались следующие параметры: скорость подачи реагентов $\nu = 5$ мл/мин, температура $T = 25$ °С, перемешивание — механической мешалкой со скоростью вращения $\omega = 1000$ об/мин. Начальное значение рН в водном растворе задавали раствором аммиака.

Выбранные параметры синтеза удовлетворяют условиям получения высокоактивного ФК на основе TiO_2 : отсутствие сульфат-анионов, диапазон величин рН соответствует условиям синтеза аморфных частиц TiO_2 с высокой температурой рутилизации, присутствие катионов аммония способствует формированию фазы анатаза. Использование установки КДК позволяет получать однородные частицы в условиях предельно малых пересыщений [9].

Термическую дегидратацию полученных ксерогелей проводили при температуре 500, 700 и 800 °С, время нагрева при постоянной температуре варьировали от 1 до 60 мин в зависимости от рН синтеза и температуры термолиза, скорость нагрева печи 10 град./мин.

Дисперсионные характеристики образцов TiO_2 исследовали методами рентгеноструктурного анализа, спектральной турбидиметрии, а также методом сканирующей зондовой микроскопии. Ряд структурных свойств исследуемых порошков (удельная поверхность и пористость) были определены по методу БЭТ из экспериментальных изотерм адсорбции азота на приборе Sorbi-M. Кроме того, путем анализа изотерм адсорбции Кр из водных растворов исследовали сродство поверхности фотоактивного TiO_2 к органическим соединениям.

Фотокаталитическую активность оценивали по реакции фотодеградации Кр в водном растворе в присутствии дисперсии частиц ФК. В качестве образца с известными структурными, дисперсионными и фотокаталитическими характеристиками использовали фотокатализатор марки P25 фирмы Degussa, представляющий собой порошок смеси анатаза (88 %) и рутила (12 %) с площадью поверхности порядка $50 \text{ м}^2/\text{г}$ и размерами кристаллитов до 30 нм в частицах диаметром 0,1 мкм, с содержанием кристаллического TiO_2 99,6 %.

Фазовый состав порошков определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДР-02 "РАДИАН" в медном фильтрованном излучении. Использовали рентгеновскую трубку БСВ-25 с длиной волны рентгеновского излучения $\lambda = 0,154187 \text{ нм}$, интервал измерений по 2θ 20—70° с шагом 0,01°. Дифракционные спектры порошковых образцов измеряли в геометрии Брэгга—Брентано. Качественный и количественный анализ полученных рентгенограмм проводили в программе "Powdercell". Средние размеры областей когерентного рассеивания (ОКР) вычисляли по формуле Шерера. По интенсивности рефлексов рентгенограмм исследуемых образцов и образца сравнения с известным содержанием кристаллического TiO_2 было рассчитано соотношение между количеством аморфных и кристаллических частиц в полученных образцах.

Для определения дисперсионных характеристик устойчивых агрегатов кристаллитов, существующих в растворе в виде самостоятельных частиц, использовали спектрально-турбидиметрический метод [10].

АСМ исследования проводили на сканирующем зондовом микроскопе Cypher™ компании Asylum Research Inc. в режиме полуконтактной атомно-силовой микроскопии с помощью методики [11]. Использовались кремниевые кантилеверы серии frC10 жесткостью 0,1 Н/м и резонансной частотой 1,9 МГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Получение кристаллического TiO_2 золь-гель методом включает осаждение геля гидроксида титана и ряд химических и фазовых превращений, происходящих под действием времени и температуры: гидроксид титана → метатитановая кислота → гидратированный диоксид титана → аморфный диоксид титана → кристаллический диоксид титана (анатаз, брукит, рутил). В зависимости от параметров синтеза, присутствия или отсутствия модифицирующих добавок и условий последующего термолиза полученные образцы TiO_2 имеют различный фазовый состав и могут отличаться дисперсионными и текстурными характеристиками.

Подбор условий осаждения геля ГДТ для получения определенной кристаллической модификации TiO_2 является эмпирическим, однако известны основные факторы, оказывающие влияние на образование и стабилизацию фазы анатаза: рН осаждения, природа аниона, размер частиц ГДТ. При этом влияние рН осаждения имеет сложный характер [4, 5], так как от величины рН зависят соосаждение ионов, скорость агрегации, размер, заряд поверхности формирующихся частиц ГДТ и морфология осадка. Изменяя рН синтеза, можно управлять как соотношением между аморфной и кристаллической составляющей, так и соотношением кристаллических фаз в получаемых образцах TiO_2 .

На рис. 1 приведены рентгенограммы образцов, полученных при различных значениях температуры дегидратации ксерогелей титаната аммония, синтезированных при рН 7, 8, 9 и 10.

Т а б л и ц а 1
Результаты рентгенофазового анализа

Обозначение фотокатализатора (рН синтеза_температура_время термолиза)	Фазовый состав, % (анатаз / рутил)	Средний размер ОКР, нм	Степень кристалличности, %
10_500_15	100	16	50
10_700_01	95 / 5	22	52
10_800_01	28 / 72	21	47
9_500_15	100	21	57
9_700_01	94 / 6	24	73
9_800_01	99 / 1	23	60
8_500_15	100	20	48
8_700_01	96 / 4	24	100
8_800_01	95 / 5	28	100
7_500_15	100	20	50
7_700_01	100	24	100
7_800_01	100	24	100
P25 — образец сравнения	88 / 12	30	100

Из рис. 1 видно, что исследуемые порошки TiO_2 содержат кристаллические частицы, степень кристалличности образцов, рассчитанная относительно образца сравнения, — P25, кристалличность которого была принята за 100 %, и размеры областей когерентного рассеивания (ОКР) приведены в табл. 1. Анализ рентгенограмм позволил установить, что соотношение между количеством аморфных и кристаллических частиц в полученных образцах различно в зависимости от условий синтеза и термолиза.

По интенсивности рефлексов (см. рис. 1) видно, что при температуре дегидратации 500 °C изменение величины рН синтеза от 7 до 10 не приводит к росту степени кристалличности частиц диоксида титана, все образцы содержат около 50 % анатаза со значительным содержанием аморфного TiO_2 . Увеличить долю кристаллических частиц в порошке TiO_2 удалось с увеличением температуры при одновременном снижении рН. При температуре дегидратации 700 °C и высоких значениях рН (рН 10 и 9) наблюдается образование фазы рутила в количестве, не превышающем 10 %. Доля кристаллических частиц в порошке увеличивается с уменьшением величины рН, при рН 8 и 7 образцы состоят только из кристаллических частиц фазы анатаз. При температуре 800 °C фаза рутила появляется в образцах с рН 8. При рН 7 были получены образцы TiO_2 , состоящие только из кристаллических частиц в кристаллической модификации анатаз с ОКР = 24 нм, стабильные в интервале температур 700—800 °C.

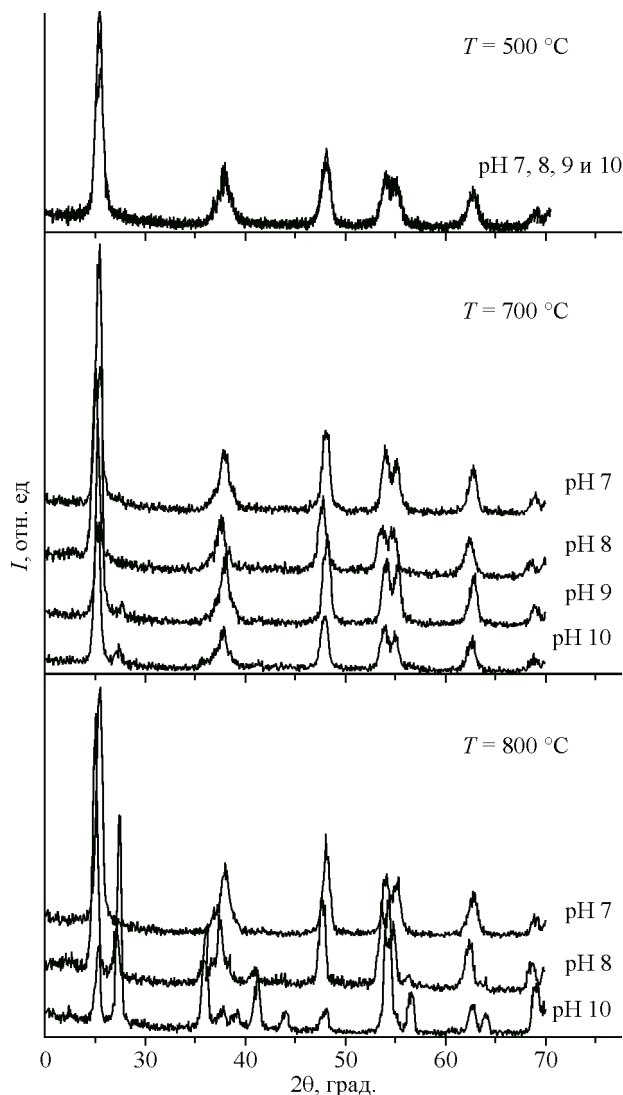


Рис. 1. Рентгенограммы образцов TiO_2 , полученных при различных значениях температуры дегидратации ($T = 500, 700$ и 800 °C)

По нашему мнению, полученные зависимости фазового состава и степени кристалличности TiO_2 от величины рН являются следствием, определяемым условиями синтеза и строения геля титаната аммония. Формирование частиц гидроксида титана в избытке гидроксида аммония (при высоких значениях рН) приводит к быстрому возникновению большого количества зародышей титаната аммония, быстро агрегирующих в преимущественно крупные частицы аморфного осадка. Внутри таких частиц поверхность зародышей оказывается не стабилизированной адсорбированными ионами аммония или молекулами спирта, что приводит к активации процессов полимеризации и конденсации первичных частиц. Полученный таким образом гель остается аморфным даже при высокой температуре ($800\text{ }^\circ\text{C}$), так как структурная перестройка требует разрыва большого количества связей.

При рН синтеза 7 формирование частиц гидроксида титана происходит в условиях, способствующих возникновению отдельных частиц гидроксида, а не их агрегатов, а аморфный осадок является результатом постепенно идущих процессов коалесценции мелких частиц, поверхность которых уже защищена адсорбированными ионами и молекулами. Полученный таким образом гель состоит из малоразмерных, однородных по составу и размеру частиц, которые в процессе термообработки геля, при достижении температуры фазового перехода, переходят в кристаллическое состояние. Из-за малых размеров частиц (ОКР $\sim 20\text{--}25\text{ нм}$) наблюдается образование метастабильной фазы анатаз.

Для проверки вышепредставленного объяснения частицы порошков были исследованы методом АСМ. На рис. 2 приведены изображения частиц TiO_2 , полученных в различных условиях. По результатам АСМ исследований было установлено, что частицы порошков TiO_2 , синтезированных при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ (см. рис. 2, а), состоят из отдельных частиц малого размера и крупных агрегатов, в которых границы исходных частиц слабо заметны. При $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$ видны агрегаты размером $100\text{--}200\text{ нм}$, состоящие из отдельных частиц по $20\text{--}40\text{ нм}$ (см. рис. 2, б). Для ФК Р25 характерно отсутствие агрегатов (см. рис. 2, в).

Полученные изображения частиц подтверждают высказанное предположение относительно зависимости строения частиц геля от рН синтеза. Однако данный результат должен быть дополнительно проверен, так как методика приготовления и исследования образцов методом АСМ не всегда позволяет различить временно образовавшиеся и сросшиеся агрегаты.

Для оценки степени агрегации получаемых дисперсий нами был использован спектрально-турбидиметрический метод, позволяющий определить размер частиц, реально существующих в растворе [12]. Определение проводили методом сопоставления экспериментальных и расчетных кривых. При расчете теоретических зависимостей удельной мутности от длины волны были задействованы значения коэффициента светорассеяния, полученные из свободно распространяемого программного продукта MieTab 7.24.

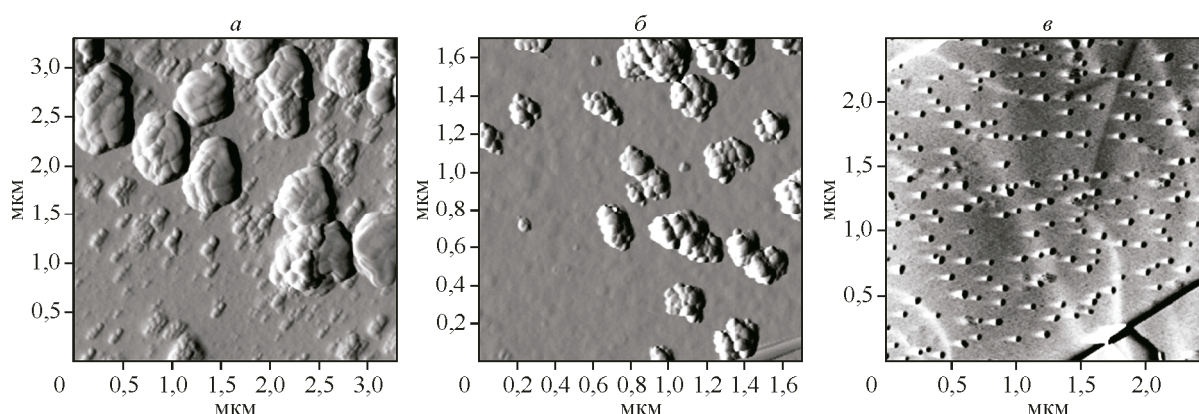


Рис. 2. АСМ изображения частиц TiO_2 , полученные в полуконтактном режиме: образец 10_500_15 (а), образец 7_800_01 (б) и Р25 (в)

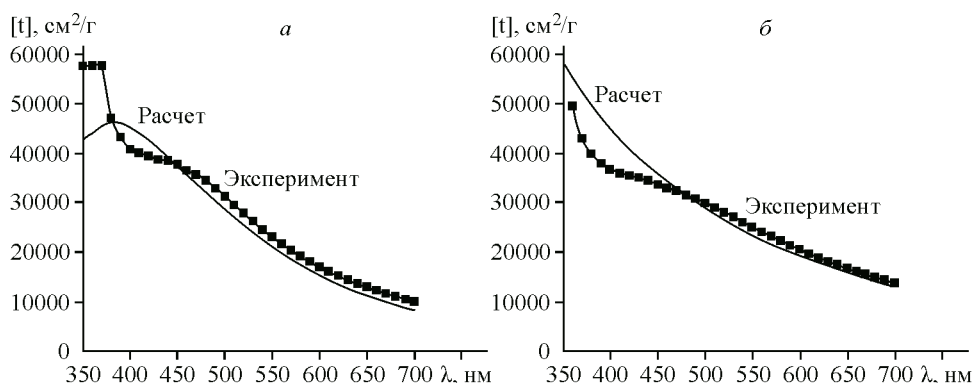


Рис. 3. Сравнение экспериментальных спектральных зависимостей удельной мутности для фотокатализатора P25 и расчетных зависимостей для дисперсии диоксида титана в воде с бимодальным распределением по размеру: 50 % массы — фракция с эквивалентным диаметром 30 нм и коэффициентом вариации по размеру 20 %; 50 % массы — фракция с эквивалентным диаметром 150 нм и коэффициентом вариации по размеру 20 % (а); 40 % массы — фракция с эквивалентным диаметром 20 нм и коэффициентом вариации по размеру 50 %; 60 % массы — фракция с эквивалентным диаметром 70 нм и коэффициентом вариации по размеру 50 % (б)

Полученные расчетные данные были использованы при определении размерных параметров синтезируемых дисперсий TiO_2 , а также фотокатализатора P25. Зависимость удельной мутности от длины волны падающего света для P25 представлена на рис. 3. Из данных рисунка видно, что хотя в общем наблюдается снижение светорассеяния с ростом длины волны, сам вид экспериментальной зависимости указывает на сложный характер распределения частиц по размеру. Поэтому при анализе экспериментальных кривых светорассеяния использовали метод аппроксимации расчетными данными, полученными для бимодальных дисперсий TiO_2 в воде с логнормальным распределением по размеру.

Дополнительную информацию можно получить путем фракционирования исследуемых образцов. Для проведения фракционирования исходную систему подвергали выдерживанию без перемешивания в течение суток. В результате происходило седиментационное осаждение крупных частиц и в растворе оставались во взвешенном состоянии только те частицы, для которых скорость оседания не превышает 1 мм в сутки (с размером менее 100 нм). Анализ полученных данных позволил подтвердить гипотезу о бимодальном характере распределения частиц в дисперсиях TiO_2 (см. рис. 3).

Аналогичным образом было проведено исследование дисперсии экспериментальных образцов TiO_2 (образцы 10_500_15, 7_700_01 и 8_800_01), которое показало, что испытуемые объекты представляют собой мезопористые системы. Изотермы адсорбции-десорбции для всех образцов относятся к IV типу по IUPAC, что указывает на наличие мезопор с характерными размерами в диапазоне 2—50 нм. Кроме того, изотермы имеют петли капиллярно-конденсационного гистерезиса, которые относятся к типу H3, что говорит о наличии в структуре изученных образцов пор щелевидной формы.

Полученные различными методами значения среднего размера кристаллитов (ОКР), частиц (а) и агрегатов частиц (и), а также фазовый состав, значения площади удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) и объема пор (v) приведены в табл. 2.

От соотношения количества аморфных и кристаллических частиц в образце зависят адсорбционные и фотокаталитические свойства порошка TiO_2 . Согласно литературным данным, лучшие адсорбционные свойства наблюдаются у частиц гидратированного диоксида титана и нанодисперсной метатитановой кислоты. Поэтому для полученных нами порошков TiO_2 были проведены сравнительные исследования адсорбционной емкости с использованием растворов красителей.

В исследуемую группу были выбраны катионные (метиленовый голубой, сафранин Т) и анионные (метиловый оранжевый, конго красный) Кр. Сравнение адсорбционной емкости

Совокупность фазово-дисперсионных свойств экспериментальных образцов

Параметр	Обозначение фотокатализатора			
	7_700_01	10_500_15	8_800_01	P25
Фазовый состав, анатаз (А); рутил (Р), %	А-100	А-100	А-85; Р-15	А-88; Р-12
Средний размер ОКР, нм	20	30	33	30
Средний размер частиц по данным АСМ $a(n)$, нм	20(40—60)	20(80)	150	16(32)
Средний размер устойчивых агрегатов в растворе n , нм	30	30	—	48
Удельная поверхность $S_{уд}$, м ² /г	80	50	20	45
Объем мезопор v , см ³ /г	0,42	0,28	0,17	0,17
Содержание кристаллической фазы К, %	≈50	≈100	≈100	≈100

поверхности порошков TiO₂ и исследование кинетики реакции фотодегградации Кр проводили спектрофотометрическим методом. Кинетические зависимости фотодегградации красителей позволили оценить фотокаталитическую активность образцов и выявить особенности взаимодействия красителей с поверхностью TiO₂. Было обнаружено, что сафранин Т незначительно адсорбируется на поверхности частиц TiO₂, метиловый оранжевый и метиленовый голубой имеют тенденцию окрашивать TiO₂ при использовании их в высоких концентрациях, конго красный почти полностью переходит из раствора на поверхность TiO₂.

Сравнивая фотокаталитическую активность образцов с высоким содержанием кристаллической фазы — образец 8_800_01 и P25 — было обнаружено, что скорость реакции деградации Кр в растворе мало изменяется с ростом его концентрации. Для образца 10_500_15, который только на половину состоит из кристаллических частиц, характерна очень высокая скорость разложения малых концентраций Кр и сильное замедление реакции деградации при высоких концентрациях Кр. Кроме того, было установлено, что частицы образца 10_500_15 неоднородны по свойствам, часть порошка окрашивается индикаторными красителями в цвет, соответствующий кислотной форме индикатора, в то время как другая часть порошка окрашена в цвет, соответствующий нейтральной окраске индикатора. В присутствии пероксида водорода порошок образца 10_500_15 окрашивается в желтый цвет, что также демонстрирует наличие сильных кислотных центров на его поверхности. Видимо, именно кислотные центры поверхности образца 10_500_15 ответственны за высокую скорость разложения малых количеств Кр.

Увеличение времени термолиза ксерогеля титаната аммония при $T = 500$ °С до 60 мин приводит к исчезновению способности порошка ФК окрашиваться в присутствии индикаторного красителя в цвет, соответствующий кислотной форме индикатора, поэтому снижения эффективности фотокаталитического разложения на образце образца 10_500_15 при увеличении концентрации Кр мы связываем с тем, что кислотные центры поверхности, образующиеся на поверхности образца 10_500_15, нестабильны как в условиях фото-, так и термовоздействия и являются результатом неполного удаления остатков соляной кислоты во время синтеза образца. На поверхности фотокатализатора 7_700_01, полученного термолизом при $T = 800$ °С, в значительных концентрациях адсорбируется только краситель — конго красный.

В целом, было замечено, что исследуемые порошки TiO₂ окрашиваются сильнее, чем образец сравнения P25, который после облучения, как правило, не имеет посторонней окраски. После фотокаталитического разложения Кр в растворе в большей степени окрашивается образец 10_500_15, особенно при использовании высоких концентраций Кр. Мы полагаем, что данное явление связано с большим объемом пор в структуре образцов 10_500_15, 8_800_01 (см. табл. 2), т.е. интенсивность окраски образцов прямо зависит от объема мезопор.

Приобретение поверхностью фотокатализатора P25 окраски не приводит к снижению его фотоактивности, исключение составляет сильно адсорбирующийся Кр — конго красный. Из данных исследования размеров отдельных частиц методом АСМ и размеров устойчивых агрегатов турбидиметрическим методом можно предположить, что лабораторные образцы ФК,

в отличие от фотокатализатора P25, состоят из сростков частиц. Агрегаты P25 подвижны и поэтому не препятствуют деструкции Кр.

По исследованию реакции фотодеградация Кр в растворе было установлено, что диоксид титана, полученный при pH 7 и кратковременном воздействии температуры 700 °С, оказался лучшим по фотокаталитическим свойствам. Более стабильные функциональные свойства наблюдаются у фотоактивных порошков TiO₂ с низким объемом мезопор, особенно в случае использования высоких концентраций Кр. Поэтому при использовании фотокатализаторов в сфере, где важен внешний вид изделия (например, строительные материалы), следует учитывать структуру поверхности TiO₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных результатов можно заключить, что используемая в работе методика синтеза позволяет получить TiO₂ с высоким процентным содержанием анатаза, степень кристалличности которого варьируется от 50 до 100 % в зависимости от величины pH осаждения. Варьируя pH синтеза геля титаната аммония, можно формировать осадки различной структуры, температура перехода которых из аморфной фазы в кристаллическую будет различна. Снижение величины pH синтеза геля титаната аммония способствует росту температуры фазового перехода анатаза в рутил. Из полученных экспериментальных данных следует, что для повышения температуры перехода нестабильной фазы анатаза в рутил необходимо снижение величины pH синтеза титаната аммония до значения 7. При этих условиях температура рутилизации диоксида титана повысилась до 800 °С.

С ростом температуры и времени дегидратации наблюдаются значительные изменения в качественном составе и фотокаталитической активности исследуемых порошков, при этом размеры ОКР образцов изменяются незначительно. Повышенная адсорбционная способность некоторых фотокатализаторов является следствием пористой структуры частиц TiO₂. Более стабильные функциональные свойства наблюдаются у фотоактивных порошков TiO₂ с высоким содержанием кристаллической фазы анатаза при отсутствии стабильных агрегатов-сростков частиц.

Работа выполнена на приборной базе "ЦКП научным оборудованием КемГУ" и "ЦКП КемНЦ СО РАН".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Артемьев Ю.М., Рябчук В.К.* Введение в гетерогенный фотокатализ. – СПб.: Изд-во СПбГУ, 1999.
2. *Красная книга микроструктур новых функциональных материалов / Ред. Ю.Д. Третьякова.* – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2006.
3. *Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В.* Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1978.
4. *Никольский Б.П., Макарова Е.Д., Белинская Ф.А., Толкачева Л.Н.* // Неорганические ионообменные материалы. ЛГУ. – 1980. – № 2. – С. 26 – 51.
5. *Бойчинова Е.С., Бондаренко Т.С., Абовская Н.В., Колосова М.М.* // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – **10**, № 2. – С. 314 – 324.
6. *Иванов В.К., Максимов В.Д., Шапоров А.С., Баранчиков А.Е., Чурагулов Б.Р., Зверева И.А., Третьяков Ю.Д.* // Журн. неорган. химии. – 2010. – **55**, № 2. – С. 184 – 189.
7. *Степанов А.Ю., Сотникова Л.В., Владимиров А.А., Дягилев Д.В., Титов Ф.В., Ларичев Т.А.* // Ползунов. вестн. – 2013. – № 1. – С. 292 – 295.
8. *Stepanov A.Yu., Sotnikova L.V., Vladimirov A.A., Dyagilev D.V., Larichev T.A.* // Adv. Mater. Res. – 2013. – **704**. – P. 92 – 97.
9. *Ларичев Т.А., Просвиркина Е.В., Абишева А.Б., Харченко Е.Н., Сечкарев Б.А.* // Кристаллография. – 2007. – **52**, № 4. – С. 749 – 756.
10. *Ларичев Т.А., Харченко Е.Н., Абишева А.Б., Сечкарев Б.А.* // Коллоидн. журн. – 2003. – **65**, № 6. – С. 815 – 821.
11. *Ларичев Т.А., Титов Ф.В., Бодак К.А., Дягилев Д.В., Владимиров А.А.* // Ползунов. вестн. – 2010. – № 3. – С. 77 – 80.
12. *Larichev T.A., Prosvirkina E.V., Young M.Y., Ahn H.C.* // J. Imaging Sci. Technol. – 2001. – **45**, N 3. – P. 241 – 246.