

УДК 541.128.3:541.18.02

DOI: 10.15372/KhUR2020206

Изучение особенностей формирования активного состояния нанесенных катализаторов Pt/TiO₂, модифицированных добавками оксида алюминия, в реакции окисления СО

А. А. ШУТИЛОВ, Г. А. ЗЕНКОВЕЦ

*Институт катализа СО РАН,
Новосибирск (Россия)**E-mail: alshut@catalysis.ru*

Аннотация

Диоксид титана TiO₂ со структурой анатаза метастабилен и при температуре выше 700 °С необратимо превращается в рутил. Это сопровождается значительным снижением величины удельной поверхности и изменением его пористой структуры. Модифицирование диоксида титана добавками оксида алюминия приводит к формированию нанокристаллической структуры анатаза и значительному увеличению температуры фазового перехода анатаза в рутил – до 950 °С. После высокотемпературного прокаливания образец Al₂O₃-TiO₂ по сравнению с чистым анатазом с регулярной кристаллической структурой характеризуется более высокой удельной поверхностью и более развитой пористой структурой. Высокая термостабильность фазы анатаза в нанесенных катализаторах Pt/(Al₂O₃-TiO₂) при прокаливании обеспечивает высокую дисперсность частиц платины и тем самым – достаточно высокую каталитическую активность этих катализаторов в реакции окисления СО.

Ключевые слова: анатаз, рутил, оксид алюминия, нанокристаллическая структура, окисление СО

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана анатазной модификации широко используется в качестве адсорбента, фотокатализатора для обезвреживания вредных органических примесей в воздухе и воде [1–4], носителя в нанесенных металлических и оксидных катализаторах, применяемых в различных процессах гетерогенного катализа, и в качестве сенсоров [5–8]. В основном это обусловлено тем, что анатаз обладает высокоразвитой удельной поверхностью и развитой пористой структурой. В то же время анатазная модификация TiO₂ является метастабильной и необратимо превращается в рутил при повышении температуры до 700–750 °С, что приводит к изменению кристаллической структуры, значительному снижению удельной поверхности и, как следствие, ухуд-

шению каталитических свойств нанесенных на TiO₂ катализаторов [8–12].

Способ приготовления диоксида титана и его модифицирование добавками некоторых элементов оказывает существенное влияние на температуру фазового перехода анатаза в рутил. Показано, что при введении небольших количеств оксида кремния в диоксид титана на стадии приготовления значительно возрастает температура фазового перехода анатаза в рутил [13–19]. Установлено, что при использовании исходно термостойких модифицирующих соединений, таких как оксиды церия или иттрия, также повышается термостабильность фазы анатаза. При этом способ приготовления должен исключать образование оксидных церий-титановых или итрий-титановых соединений в выбранных условиях термообработки [20, 21].

В работах [22–24] исследовано формирование системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, полученной золь-гель методом. Показано, что в области высоких концентраций оксида алюминия при прокаливании формируются алюмотитановые соединения. В области, близкой к эквимолярным соотношениям компонентов, частицы оксида алюминия агломерируются на поверхности частиц TiO_2 вплоть до их полного капсулирования, предотвращая спекание. Это способствует повышению температуры фазового перехода анатаза в рутил и удельной поверхности системы. При высоких концентрациях TiO_2 формируется образец с низкой удельной поверхностью.

Цель настоящей работы – изучение влияния добавок оксида алюминия на термическую стабильность диоксида титана со структурой анатаза и каталитические свойства нанесенных катализаторов $\text{Pt}/(\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2)$, полученных на его основе, в реакции окисления CO .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы приготовления носителей и катализаторов

Образцы диоксида титана, модифицированные добавкой Al_2O_3 в количестве 1–10 мас. %, синтезировали методом пропитки по влагоемкости ксерогеля TiO_2 , полученного по промышленной сернокислотной технологии [25], раствором *трет*-бутил-алюминия с последующей сушкой и прокаливанием на воздухе при варьировании температуры в диапазоне 200–1000 °С в течение 4 ч. Нанесенные катализаторы $\text{Pt}/(\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2)$ приготовлены методом пропитки по влагоемкости полученных носителей, прокаленных на воздухе при 500 °С, раствором нитрата платины с последующей сушкой и термообработкой на воздухе при температурах 500 или 750 °С в течение 2 ч. Содержание платины в катализаторах было фиксированным и составляло 1 мас. %.

Методы исследования

Анализ химического состава катализаторов проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с помощью спектрометра Optima 4300 DV (Perkin-Elmer, США).

Удельную поверхность образцов ($S_{\text{уд}}$) измеряли методом термодесорбции аргона при 77 К с использованием прибора “Сорби-М” (ООО “МЕТА”, Россия) по четырем точкам сорбцион-

ного равновесия. Пористую структуру образцов исследовали традиционным методом низкотемпературной (77.4 К) адсорбции азота с помощью прибора DigiSorb-2600 (Micromeritics, США).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия) с монохроматизированным CuK_α -излучением в интервале $2\theta = 15\text{--}90^\circ$. Размеры областей когерентного рассеяния ($D_{\text{окр}}$) анатаза определяли по формуле Шеррера с использованием полуширины дифракционного пика (200) [26]. Параметры кристаллической решетки TiO_2 уточняли методом наименьших квадратов по программе “Поликристалл” [27] с использованием 3–7 линий в зависимости от степени разделения дифракционных пиков в области углов $50\text{--}70^\circ$ по 2θ .

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводили на приборе JEM 2010 (JEOL, Япония) с разрешением 1.4 Å и ускоряющим напряжением 200 кВ. Элементный анализ образцов проводили методом энергодисперсионной спектроскопии (EDX) на микроаналитической приставке с энергодисперсионным рентгеновским детектором EDAX DX-4 (Ametek Inc., США). Площадь анализируемой области составляла 100 nm^2 , чувствительность обнаружения элемента – 0.1 мас. %.

Состояние платины изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Спектры регистрировали на фотоэлектронном спектрометре SPECS (SPECS GmbH, Германия) с использованием AlK_α -излучения ($h\nu = 1486.6$ эВ, 205 Вт). Шкалу энергий связи ($E_{\text{св}}$) калибровали по пикам основных уровней металлического золота и меди: $\text{Au}4f_{7/2}$ (84.0 эВ) и $\text{Cu}2p_{3/2}$ (932.67 эВ). Все спектры регистрировали при энергии пропускания анализатора 20 эВ с шагом 0.1 эВ. Разложение фотоэлектронных пиков $\text{Pt}4f$ на отдельные спектральные компоненты проводили с помощью программы XPSPeak 4.1 [28] с вычитанием фона по методу Ширли [29]. Контуры пиков аппроксимировали функциями Гаусса и Лоренца, при этом константа спин-орбитального расщепления составляла 3.35 эВ.

Каталитические свойства образцов в реакции окисления CO исследовали с помощью проточно-циркуляционной установки VI-CATr(oxy) (Россия) на фракции катализатора 0.25–0.5 мм при составе реакционной смеси: 1 об. % CO , 10 об. % O_2 , остальное – N_2 . Скорость подачи реакционной смеси составляла $4.46 \cdot 10^{-3}$ моль/мин. Реакционная смесь до заданной температуры нагре-

валась со скоростью 1.7 °С/мин, что позволяло исключить погрешности, связанные с неравномерным прогревом катализатора. Скорость циркуляции реакционной смеси составляла 1000 л/ч, что обеспечивало режим полного смешения (термической и концентрационной безградиентности в слое катализатора).

Состав исходной и полученной реакционной смеси анализировали хроматографически. Активность катализаторов характеризовали температурой, при которой достигается 50 % конверсия СО (T_{50}). Значения конверсии определялись из кривой зависимости конверсии от температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование диоксида титана, модифицированного добавками оксида алюминия

В табл. 1 представлены данные РФА диоксида титана, модифицированного добавками оксида алюминия, в зависимости от температуры его прокаливания. В немодифицированном диоксиде

титана при прокаливании до температуры 700 °С сохраняется фаза анатаза, при увеличении температуры до 750 °С наряду с анатазом регистрируются примеси рутила. Модифицирование диоксида титана добавками оксида алюминия приводит к значительному увеличению термостабильности анатаза. Так, в образцах, содержащих менее 10 мас. % Al₂O₃, наблюдается только фаза анатаза при прокаливании вплоть до 950 °С. В образцах, содержащих 10–15 мас. % Al₂O₃, при данной температуре прокаливания регистрируются фаза анатаза и следы Al₂O₃. Следует отметить, что во всех образцах параметры элементарной ячейки анатаза не изменяются при модифицировании добавками оксида алюминия и составляют: $a = 0.3787$ нм и $c = 0.9524$ нм. На основании этого можно предположить, что твердый раствор Al₂O₃ в TiO₂ со структурой анатаза не образуется.

На рис. 1, а представлен электронно-микроскопический снимок исходного ксерогеля диоксида титана. Видно, что образец состоит из высокодисперсных частиц анатаза размером 3–6 нм, рыхло упакованных в крупные агрега-

ТАБЛИЦА 1

Влияние температуры прокаливания TiO₂, модифицированного добавками Al₂O₃, на фазовый состав

Химический состав, мас. %	Фазовый состав			
	Температура прокаливания, °С			
	350	500–600	750	950
100 TiO ₂	Анатаз	Анатаз	Анатаз, рутил	Рутил
1 % Al ₂ O ₃ –99 % TiO ₂	«	«	Анатаз	Анатаз
3 % Al ₂ O ₃ –97 % TiO ₂	«	«	«	«
5 % Al ₂ O ₃ –95 % TiO ₂	«	«	«	«
10 % Al ₂ O ₃ –90 % TiO ₂	«	«	«	Анатаз + Al ₂ O ₃ след
15 % Al ₂ O ₃ –85 % TiO ₂	«	«	«	«

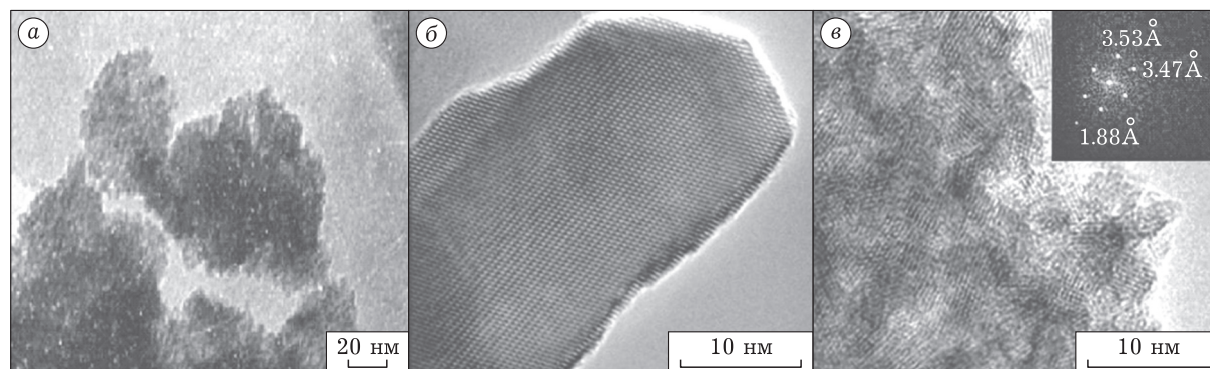


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки высокого разрешения образцов исходного ксерогеля TiO₂ (а); немодифицированного TiO₂, прокаленного при 500 °С (б); 5 мас. % Al₂O₃–95 мас. % TiO₂, прокаленного при 500 °С, и его Фурье-изображение с указанием межплоскостных расстояний анатаза на врезке (в).

ты размером около 100 нм. После прокаливания при температуре 500 °С TiO_2 представляет собой хорошо упорядоченную структуру анатаза с размером частиц 20–50 нм (см. рис. 1, б). Из рис. 1, в видно, что модифицирование диоксида титана добавками оксида алюминия приводит к формированию нанокристаллической структуры анатаза, состоящей из нерегулярно сросшихся частиц анатаза размером 5–6 нм, с образованием между ними межблочных границ,

в которых, по-видимому, стабилизируются кластеры оксида алюминия. Как следствие, в области межблочных границ структура анатаза сильно разупорядочена. При прокаливании данных образцов при температуре 750 и 950 °С нанокристаллическая структура анатаза сохраняется, но размер кристаллитов анатаза увеличивается соответственно до 10–15 и 30–40 нм.

В работах [12, 30–33] установлено, что температура фазового перехода анатаза в рутил в большой степени зависит от размера кристаллов анатаза. Показано, что исходный размер частиц анатаза влияет на температуру фазового перехода анатаза в рутил. На основании проведенных термодинамических оценок утверждается, что в наноразмерном TiO_2 с размером частиц 15–45 нм (в зависимости от содержания в нем микропримесей) термодинамически более стабильна анатазная модификация, а при дальнейшем увеличении размера кристаллов анатаза более стабильной становится рутильная модификация. На основании этих данных и результатах, полученных в нашей работе, мы можем предположить, что увеличение температуры фазового перехода анатаза в рутил при модифицировании диоксида титана добавками оксида алюминия обусловлено формированием нанокристаллической структуры анатаза, в которой размер частиц анатаза при температуре 950 °С не достигает критической величины, определяющей фазовое превращение анатаза в рутил.

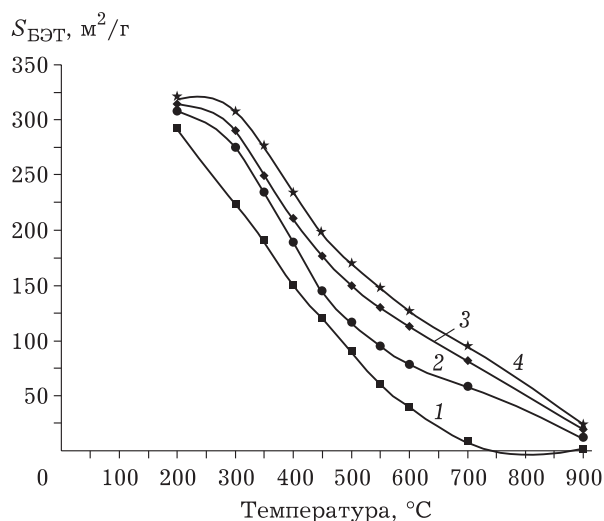


Рис. 2. Зависимость величины удельной поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$) от температуры прокаливания для образцов: немодифицированного TiO_2 (1), 1 мас. % Al_2O_3 –99 мас. % TiO_2 (2), 5 мас. % Al_2O_3 –95 мас. % TiO_2 (3), 7 мас. % Al_2O_3 –93 мас. % TiO_2 (4).

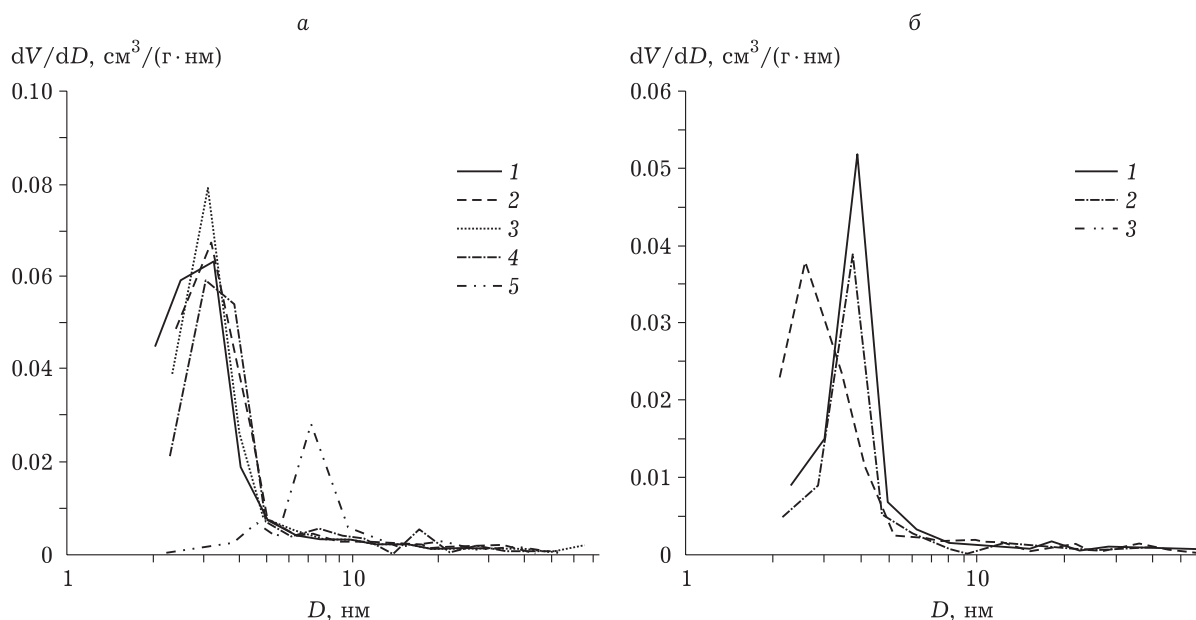


Рис. 3. Распределение пор по размерам для образцов: а – “чистого” TiO_2 , прокаленного при температурах 350 (1), 450 (2), 500 (3), 550 (4) и 700 °С (5); б – 5 мас. % Al_2O_3 –95 мас. % TiO_2 , прокаленного при 350 (1), 500 (2) и 800 °С (3).

Модифицирование диоксида титана добавками оксида алюминия также оказывает влияние на характер зависимости величины удельной поверхности и распределения объема пор по размерам от температуры прокаливания (рис. 2, 3). С ростом температуры удельная поверхность чистого диоксида титана снижается более резко по сравнению с образцами, модифицированными оксидом алюминия, что обусловлено более высокой дисперсностью частиц анатаза. С увеличением содержания оксида алюминия размер частиц анатаза в прокаленных образцах уменьшается, что способствует увеличению удельной поверхности. Для “чистого” диоксида титана повышение температуры прокаливания до 700 °С

приводит к увеличению преобладающего размера пор от 3 нм до 7–10 нм. В случае диоксида титана, модифицированного оксидом алюминия, с ростом температуры термообработки до 800 °С средний размер пор остается на уровне 3–4 нм. Следовательно, при столь высокой температуре прокаливания носитель имеет структуру анатаза и характеризуется достаточно развитой пористой структурой.

Физико-химические и каталитические свойства катализаторов Pt/(Al₂O₃–TiO₂)

Носители, содержащие немодифицированный TiO₂, состава 5 мас. % Al₂O₃–95 мас. % TiO₂ и

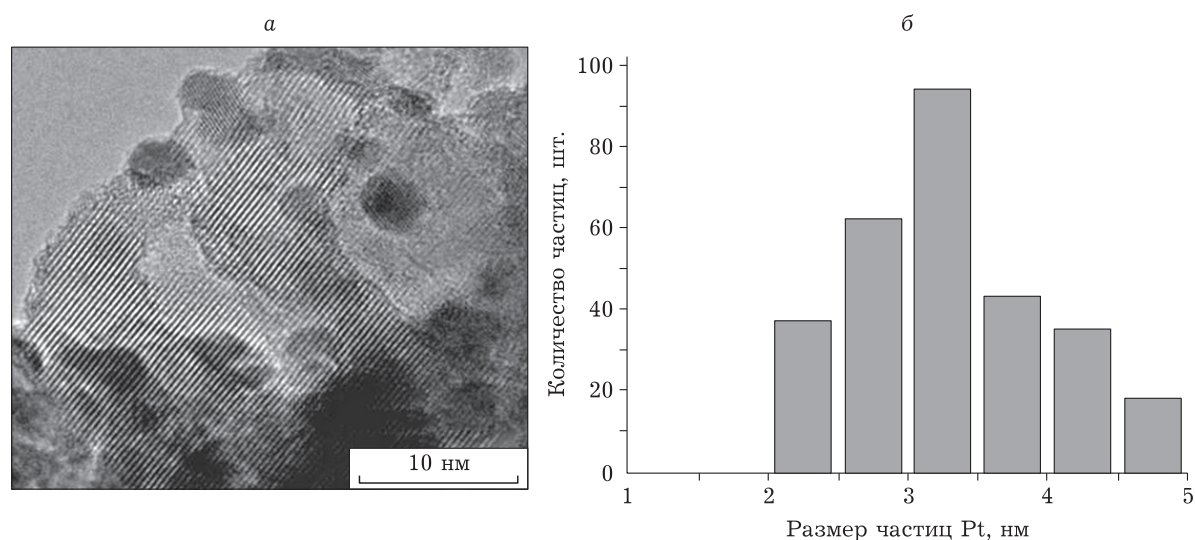


Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок высокого разрешения (а) и распределение частиц Pt по размерам (б) образца 1 мас. % Pt/TiO₂, прокаленного при 500 °С.

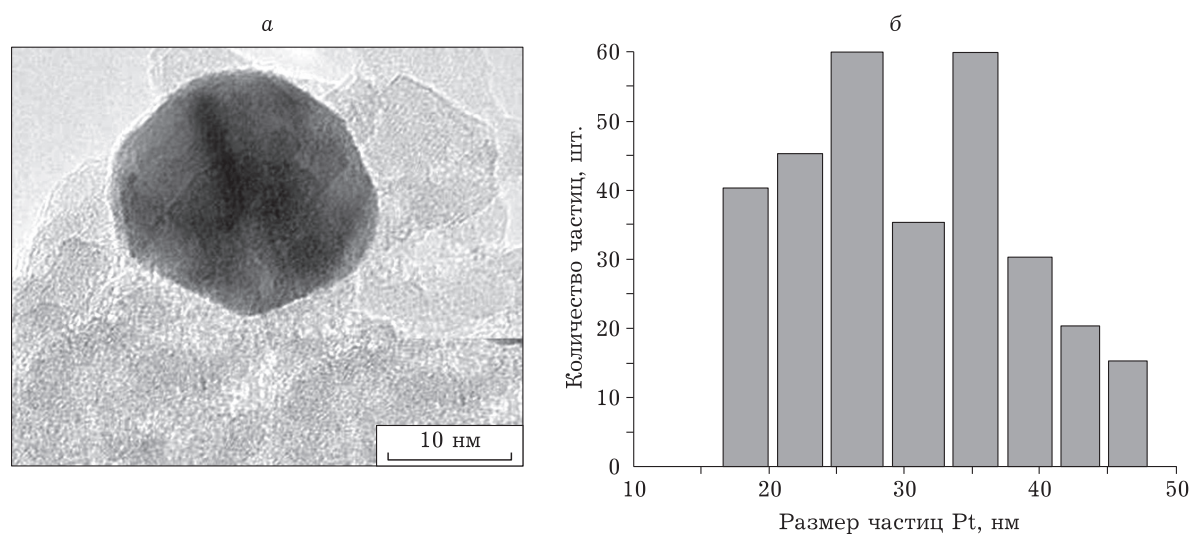


Рис. 5. Электронно-микроскопический снимок высокого разрешения (а) и распределение частиц Pt по размерам (б) образца 1 мас. % Pt/TiO₂, прокаленного при 750 °С.

10 мас. % Al_2O_3 –90 мас. % TiO_2 , со структурой анатаза были использованы для приготовления нанесенных катализаторов $\text{Pt}/(\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2)$. По данным РФА, катализаторы, полученные на основе TiO_2 , модифицированного добавками Al_2O_3 , после прокаливания при 500 и 750 °С представляют собой фазу анатаза. Катализатор, полученный на основе немодифицированного TiO_2 , после прокаливания при 500 °С также содержит только фазу анатаза, а после термообработки при 750 °С дополнительно следовые количества фазы рутила.

На рис. 4–7 приведены электронно-микроскопические снимки полученных катализаторов и распределение частиц платины по размерам. Видно (см. рис. 4), что в катализаторе Pt/TiO_2 , прокаленном при 500 °С, преимущественный размер частиц составляет 1.5–5 нм. После прокаливания при 750 °С размер частиц увеличивается до 20–50 нм, в то время как в катализаторе на основе модифицированного диоксида титана $\text{Pt}/(5 \text{ мас. \% } \text{Al}_2\text{O}_3\text{--}95 \text{ мас. \% } \text{TiO}_2)$, прокаленном при 500 °С, преимущественный размер частиц платины составляет 0.5–0.8 нм (см. рис. 6, б), а после прокаливания при 750 °С – 1.0–2.5 нм (см. рис. 7, б).

Из данных РФЭС следует (табл. 2), что в полученных катализаторах регистрируется два основных состояния платины с энергией связи $E_{\text{св}}(\text{Pt}4f_{7/2})$. Первое состояние с $E_{\text{св}} = 71.1$ эВ характерно для металлической платины Pt^0 , второе с $E_{\text{св}} = 72.1$ эВ соответствует присутствию $\text{Pt}^{\delta+}$. Согласно данным табл. 2, при одном и том же содержании Pt в катализаторе электронное состояние платины в значительной степени определяется содержанием алюминия. Так, в катализаторе, не содержащем добавок алюминия, платина в основном стабилизируется в состоянии Pt^0 . В катализаторах, полученных на основе носителей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, доля платины в состоянии $\text{Pt}^{\delta+}$ растет с увеличением содержания алюминия.

Данные рис. 8 иллюстрируют каталитические свойства полученных катализаторов в реакции окисления СО. Видно, что активность катализаторов Pt/TiO_2 и $\text{Pt}/(\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2)$ существенно различается. Катализатор Pt/TiO_2 , прокаленный при 500 °С, менее активен по сравнению с катализатором $\text{Pt}/(5 \text{ мас. \% } \text{Al}_2\text{O}_3\text{--}95 \text{ мас. \% } \text{TiO}_2)$, прокаленным при этой же температуре. Так, T_{50} в первом случае составляет

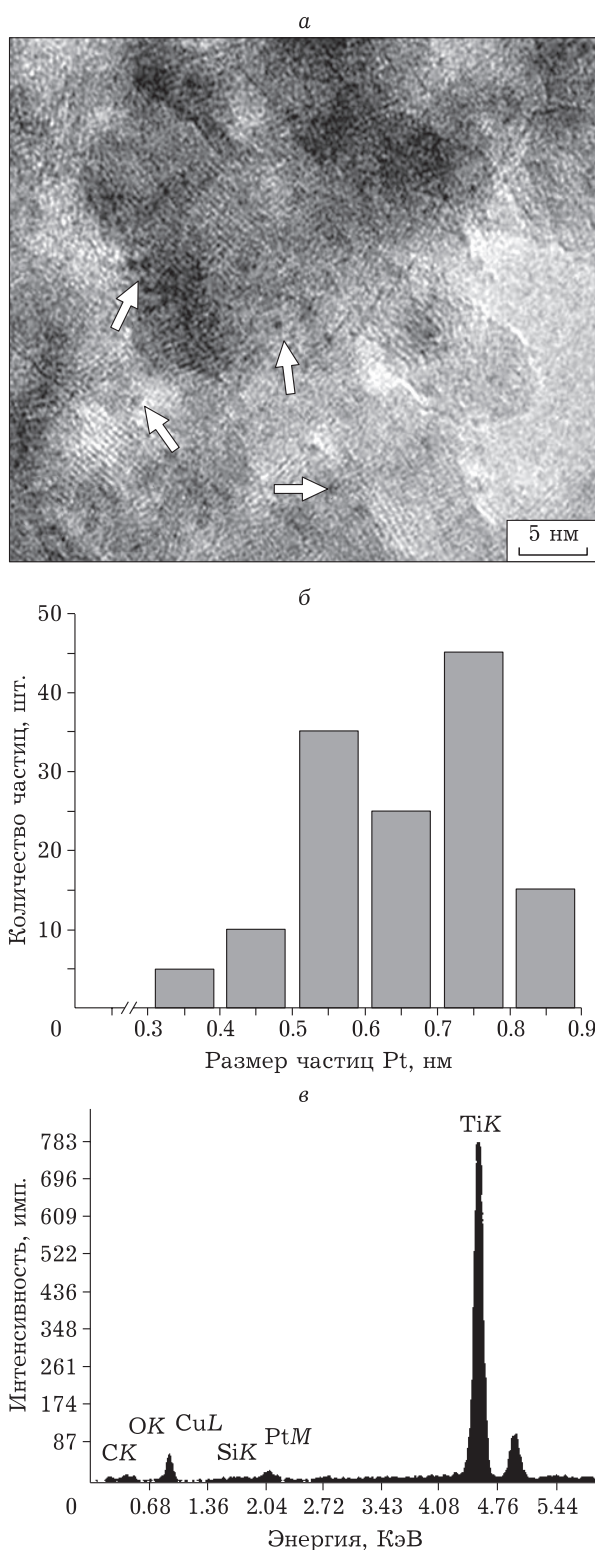


Рис. 6. Электронно-микроскопический снимок высокого разрешения (а), распределение частиц Pt по размерам (б) и данные химического анализа (EDX) (в) образца 1 мас. % Pt/(5 мас. % Al_2O_3 –95 мас. % TiO_2), прокаленного при 500 °С. Стрелками указаны видимые частицы платины.

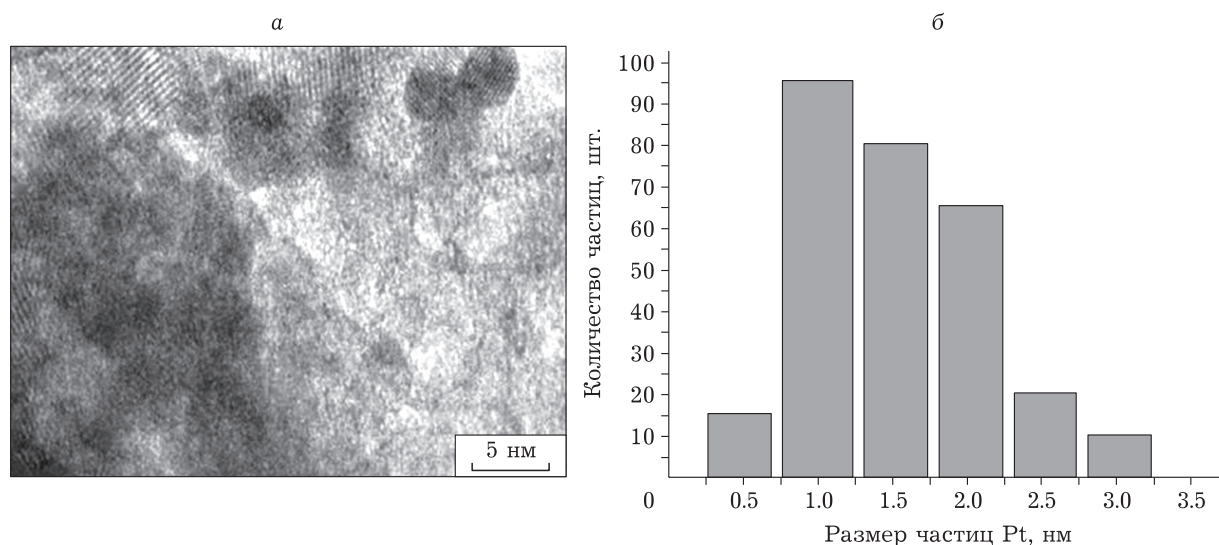


Рис. 7. Электронно-микроскопический снимок высокого разрешения (а), распределение частиц Pt по размерам (б) образца 1 мас. % Pt/(5 мас. % Al₂O₃-95 мас. % TiO₂), прокаленного при 750 °С.

130 °С, а во втором – 100 °С. После термообработки данных катализаторов при температуре 750 °С каталитическая активность первого катализатора снижается значительно ($T_{50} = 206$ °С), а для второго катализатора она остается достаточно высокой ($T_{50} = 118$ °С).

Из сравнительного анализа данных СЭМ и каталитических свойств полученных катализаторов следует, что в катализаторе Pt/TiO₂ увеличение размера частиц платины до 20–40 нм после прокаливания при 750 °С приводит к значительному ухудшению каталитических свойств. Хорошо упорядоченная кристаллическая структура анатаза не обеспечивает высокую термическую стабильность частиц платины при высокотемпературном прокаливании. В случае катализатора Pt/(Al₂O₃-TiO₂) структура анатаза остается нанокристаллической и после прокаливания при 750 °С, что обеспечивается формированием высокодисперсных частиц платины размером 2–3 нм.

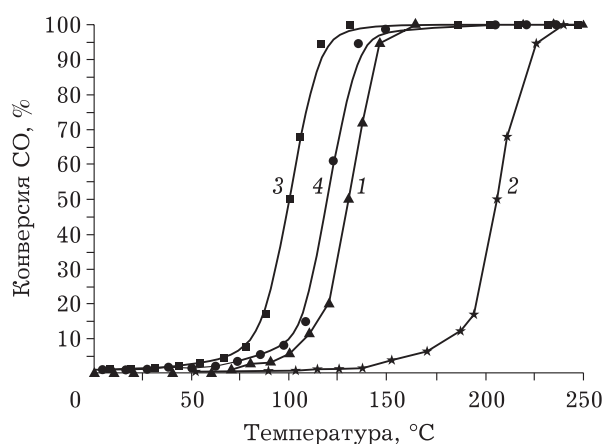


Рис. 8. Каталитические свойства образцов Pt/TiO₂, прокаленных при температуре 500 (1), 750 °С (2), и Pt/(5 мас. % Al₂O₃-95 мас. % TiO₂), прокаленных при 500 (3) и 750 °С (4) в реакции окисления СО.

ТАБЛИЦА 2

Данные РФЭС по электронным состояниям Pt с $E_{cb}(Pt4f_{7/2})$ и их концентрации в исследуемых катализаторах

Химический состав, мас. %	$E_{cb}(Pt4f_{7/2})$, эВ	Концентрация, %	Pt ^{δ+} /Pt ⁰
1 % Pt/TiO ₂	71.7 (Pt ⁰)	69.6	0.44
	72.1 (Pt ^{δ+})	30.4	
1 % Pt/(5 % Al ₂ O ₃ -95 % TiO ₂)	71.7 (Pt ⁰)	67.5	0.54
	72.1 (Pt ^{δ+})	36.5	
1 % Pt/(10 % Al ₂ O ₃ -90 % TiO ₂)	71.7 (Pt ⁰)	57.9	0.73
	72.1 (Pt ^{δ+})	42.1	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Модифицирование диоксида титана добавками оксида алюминия приводит к формированию нанокристаллической структуры анатаза, состоящей из некогерентно сросшихся между собой высокодисперсных кристаллитов анатаза, с образованием между ними межблочных границ, в которых стабилизируются кластеры оксида алюминия. Формирование нанокристаллической структуры способствует увеличению термостабильности анатаза и значительному росту температуры фазового перехода анатаза в рутил. Использование полученных носителей с нанокристаллической структурой анатаза для приготовления нанесенных катализаторов Pt/(Al₂O₃-TiO₂) позволяет значительно повысить их термостабильность и каталитическую активность в реакции окисления СО по сравнению с нанесенным катализатором Pt/TiO₂.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № АААА-А17-117041710090-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M., Zhang J. L., Horiuchi Y., Anpo M., Bahnemann D. W. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114. P. 9919–9986.
- Linsebigler A. L., Lu G. Q., Yates J. T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results // *Chem. Rev.* 1995. Vol. 95. P. 735–758.
- Zhang Y., Jiang Z., Huang J., Lim L. Y., Li W., Deng J., Gong D., Tang Y., Lai Y., Chen Z. Titanate and titania nanostructured materials for environmental and energy applications: a review // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. P. 79479–79510.
- Vorontsov A. V., Savinov E. A., Barannik G. B., Troitsky V. N., Parmon V. N. Quantitative studies on the heterogeneous gas-phase photooxidation of CO and simple VOCs by air over TiO₂ // *Catal. Today.* 1997. Vol. 38. No. 3. P. 207–218.
- Al'kaeva E. M., Andrushkevich T. V., Zenkovets G. A., Kryukova G. N., Tsybulya S. V. Formation of active state in vanadium–titanium oxide system regarding to reaction of oxidation of β-picoline to nicotinic acid // *Catal. Today.* 2000. Vol. 61. No. 1–4. P. 249–254.
- Зенковец Г. А., Цыбуля С. В., Бургина Е. Б., Крюкова Г. Н. SO₂/TiO₂ (анатаз): некоторые особенности формирования структуры при термообработке // *Кинетика и катализ.* 1999. Т. 40. № 4. С. 623–627.
- Зенковец Г. А., Володин А. М., Бедило А. А., Бургина Е. Б., Крюкова Г. Н. Влияние способа приготовления диоксида титана на его кислотные и каталитические свойства в реакции синтеза β-пиколина конденсацией акролеина с аммиаком // *Кинетика и катализ.* 1997. Т. 38. № 5. С. 732–735.
- Diebold U. The surface science of titanium dioxide // *Surface Science Reports.* 2003. Vol. 48. No. 5–8. P. 53–230.
- Зенковец Г. А., Гаврилов В. Ю., Крюкова Г. Н., Цыбуля С. В. Влияние условий термообработки оксидных ванадий-титановых катализаторов на формирование пористой структуры // *Кинетика и катализ.* 1998. Т. 39. № 1. С. 122–127.
- Зенковец Г. А., Гаврилов В. Ю., Крюкова Г. Н., Цыбуля С. В., Пармон В. Н. Влияние условий термообработки оксидных молибден-титановых и ванадий-молибден-титановых катализаторов на формирование пористой структуры // *Кинетика и катализ.* 2002. Т. 43. № 4. С. 621–627.
- Busca G., Lietti L., Ramis G., Derti F. Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review // *Appl. Catal. B: Environ.* 1998. Vol. 18. No. 1–2. P. 1–36.
- Hanaor D. A. H., Sorrel C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation // *J. Mater. Sci.* 2011. Vol. 46. No. 4. P. 855–874.
- Mazinani B., Beitollahi A., Masrom A. K., Samiee L., Ahmadi Z. Synthesis and photocatalytic performance of hollow sphere particles of SiO₂-TiO₂ composite of mesocellular foam walls // *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. No. 15. P. 11786–11791.
- Qin W. W., Zhu L. Y. Silica-decorated mesoporous TiO₂ continuous fibers: preparation, structures and properties // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2016. Vol. 77. No. 3. P. 727–737.
- Зенковец Г. А., Гаврилов В. Ю., Шутилов А. А., Цыбуля С. В. Влияние добавок диоксида кремния на формирование фазового состава и пористой структуры диоксида титана со структурой анатаза // *Кинетика и катализ.* 2009. Т. 50, № 5. С. 790–797.
- Klaysri R., Wichaidit S., Tubchareon T., Nokjan S., Piticharoenphun S., Mekasuwandumrong O., Praserttham P. Impact of calcination atmospheres on the physicochemical and photocatalytic properties of nanocrystalline TiO₂ and Si-doped TiO₂ // *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. P. 11409–11417.
- Periyat P., Baiju K., Mukundan V. P., Pillai P., Warriar K. High temperature stable mesoporous anatase TiO₂ photocatalyst achieved by silica addition // *Appl. Catal. A: General.* 2008. Vol. 349, No. 1–2. P. 13–19.
- Qi F., Moiseev A., Deubener J., Weber A. Thermostable photocatalytically active TiO₂ anatase nanoparticles // *J. Nanopart. Res.* 2011. Vol. 13. P. 1325–1334.
- Bedilo A. F., Shuvarakova E. I., Volodin A. M. Silica-coated nanocrystalline TiO₂ with improved thermal stability // *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45, No. 2. P. 3547–3553.
- Зенковец Г. А., Шутилов А. А., Гаврилов В. Ю., Цыбуля С. В., Крюкова Г. Н. Формирование структуры диоксида титана, модифицированного оксидом церия // *Кинетика и катализ.* 2007. Т. 48, № 5. С. 792–799.
- Шутилов А. А., Зенковец Г. А., Гаврилов В. Ю., Цыбуля С. В. Влияние добавок оксида иттрия на формирование фазового состава и пористой структуры диоксида титана // *Кинетика и катализ.* 2011. Т. 52, № 1. С. 113–121.
- Linacero R., Rojas-Cervantes M. L., Lopez-Gonzalez J. D. Preparation of xTiO₂·(1-x)Al₂O₃ catalytic supports by the sol-gel method: physical and structural characterization // *J. Mater. Sci.* 2000. Vol. 35. No. 13. P. 3279–3287.
- Gutierrez-Alejandre A., Gonzalez-Cruz M., Trombetta M. Characterization of alumina-titania mixed oxide supports: Part II: Al₂O₃-based supports // *Micropor. Mesopor. Mater.* 1998. Vol. 23, No. 5–6. P. 265–275.
- Stakheev A. Yu., Baeva G. N., Telegina N. S., Mishin I. V., Brueva T. R., Kapustin G. I., Kustov L. M. The use of the sol-gel technique to prepare the binary system over a wide range of Ti-Al ratios // *Studies in Surface Science and Catalysis.* 2000. Vol. 143. P. 509–516.
- Hadjiiivanov K. I., Klissurski D. G. Surface chemistry of titania (anatase) and titania-supported catalysts // *Chem. Soc. Rev.* 1996. Vol. 25. No. 1. P. 61–69.
- Guinier A. *Theorie et Technique de la Radiocristallographie.* Paris: Dunot, 1956. 604 p.

- 27 Цыбуля С. В., Черепанова С. В., Соловьева Л. П. Система программ Поликристалл для IBM/PC // Журн. структур. химии. 1996. Т. 37, № 2. С. 379–382.
- 28 UK Surface Analysis Forum [Electronic resource]. URL: <http://www.uksaf.org/software.html> (дата обращения 21.06.2019)
- 29 Shirley D. A. High-resolution X-Ray photoemission spectrum of the valence bands of gold // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 5, No. 5. P. 4709–4724.
- 30 Шутилов А. А., Зенковец Г. А., Крюкова Г. Н., Гаврилов В. Ю., Паукштис Е. А., Боронин А. И., Кошечев С. В., Цыбуля С. В. Влияние микроструктуры катализаторов Pt/CeO₂-TiO₂ на каталитические свойства в реакции окисления CO // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49, № 2. С. 284–292.
- 31 Zhang H., Banfield J. F. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania // J. Mater. Chem. 1998. Vol. 8, No. 9. P. 2073–2076.
- 32 Zhang H. Z., Banfield J. F. Size dependence of the kinetic rate constant for phase transformation in TiO₂ nanoparticles // Chem. Mater. 2005. Vol. 17, No. 13. P. 3421–3425.
- 33 Zhang H., Chen B., Banfield J. F. The size dependence of the surface free energy of titania nanocrystals // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. Vol. 11. P. 2553–2558.