

## КОМПОЗИТЫ ИЗ СУБМИКРОННЫХ СФЕР $Y_2O_3$ С ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ОСНОВОЙ НАНОРАЗМЕРНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ДИОКСИДА ТИТАНА: ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ

\*Н.А. Дулина, аспирант, Л.Н. \*\*Оболенская, студент,  
\*А.В. Толмачев, профессор, \*О.М. Вовк, с.н.с., \*\*Е.В.Савинкина,  
профессор, \*\*\*Г.М. Кузьмичева, профессор, \*\*\*\*Н.В. Садовская, в.н.с.,  
\*\*\*\*Н.А. Прокудина, доцент

\*Институт монокристаллов НАН Украины,

\*\*кафедра Неорганической химии им. А.Н. Реформатского МИТХТ им. М.В.Ломоносова,

\*\*\*кафедра Физики и химии твердого тела МИТХТ им. М.В.Ломоносова,

\*\*\*\*кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина МИТХТ им. М.В.Ломоносова

\*\*\*\*\*ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова»

e-mail: galina\_kuzmicheva@list.ru

**В**первые получены композиты анатаз/ $Y_2O_3$ ,  $\eta$ - $TiO_2/Y_2O_3$ , Degussa P25/ $Y_2O_3$  нанесением наноразмерных модификаций диоксида титана со структурами анатаза и  $\eta$ -модификации и Degussa P25 на субмикронные сферы  $Y_2O_3$  путём совместного диспергирования порошков  $Y_2O_3$  и  $TiO_2$  в слабощелочной водной среде либо диспергирования порошка  $Y_2O_3$  в кислотном титансодержащем гидрозоле с последующей обработкой. Исходные вещества и композиты охарактеризованы методами рентгенографии, ИК-спектроскопии, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом, низкотемпературной ( $-196^\circ C$ ) адсорбции азота.

*Composites anatase/ $Y_2O_3$ ,  $\eta$ - $TiO_2/Y_2O_3$ , Degussa P25/ $Y_2O_3$  and Hombifine/ $Y_2O_3$  were prepared by simultaneous dispersion of  $Y_2O_3$  and  $TiO_2$  powders in weakly alkaline aqueous media or dispersion of  $Y_2O_3$  powders in acidic titania-containing hydrosols followed by special treatment. Initial reagents and composites were characterized by X-ray diffraction, IR spectroscopy, transmission and scanning electronic microscopy with X-ray spectral microanalysis.*

**Ключевые слова:** наночастицы оксида титана, субмикронные микросферы оксида иттрия, композиты на  $Y_2O_3$  с  $TiO_2$ .

**Key words:** titania nanoparticles, titanium dioxide, yttrium oxide, submicron spheres, composites.

### Введение

Повышенный интерес к композитам на основе микросфер  $Y_2O_3$  и наноразмерных модификаций диоксида титана объясняется специфическими свойствами  $Y_2O_3$  и нано- $TiO_2$  со структурами анатаза и новой  $\eta$ -модификации [1]. Оксид иттрия широко используется в качестве оптических сред, в каталитических процессах, где требуются катализаторы на основе носителей, сочетающих высокую удельную поверхность с химической стабильностью на воздухе и устойчивостью при повышенных температурах [2 – 4]. Не менее важную роль в применении порошков оксида иттрия в производстве катализаторов играют их структурно-морфологические характеристики – в первую очередь, размеры составляющих частиц и величина поверхности. Из литературных данных известно [5, 6], что полученные методом гомогенного осаждения сферические частицы тугоплавких оксидов редкоземельных элементов (в том числе,  $Y_2O_3$ ) характеризуются мезопористой структурой, которой свойственно наличие полостей и каналов с диаметром в интервале 5 – 50 нм. Кроме того, сферическая форма частиц наиболее предпо-

читительна для успешного протекания процессов адсорбции и катализа, поскольку она обеспечивает прямой доступ ко всей поверхности частицы.

Что же касается наноразмерных модификаций диоксида титана, то все они, являясь широкозонными полупроводниками, фотоактивны, что перспективно для фотокатализа (см. напр. [7]) и производства солнечных батарей (см. напр. [8]). Кроме того, отличительной особенностью наночастиц  $TiO_2$  является способность к самогенерации активных гидроксигрупп на их поверхности в водной среде, что резко улучшает сорбционные и (фото)каталитические свойства материала [9]. Не исключено, что композиты на основе оксида иттрия и нанодиоксида титана могут проявлять свойства как исходных компонентов, так и оригинальные.

Цель данной работы – получение и характеристика  $Y_2O_3$  и диоксида титана двух модификаций (анатаза и  $\eta$ - $TiO_2$ ), а также композитов анатаз/ $Y_2O_3$  и  $\eta$ - $TiO_2/Y_2O_3$ .

### Методическая часть

Образцы с наноразмерными модификациями диоксида титана со структурой анатаза (образец 1) и  $\eta$ - $TiO_2$  (образец 2) получали низко-

температурным гидролизом различных форм сольватированного сульфата титанила в сильнокислотной среде [10–15].

Сферические слабоагломерированные монодисперсные частицы  $Y_2O_3$  получали методом гомогенного осаждения из водных растворов по методике [16]. Порошок  $Y_2O_3$  марки ИтО МГр чистотой 99.99% растворяли в азотной кислоте. Образующийся раствор  $Y(NO_3)_3$  (0.5 моль/л) смешивали с раствором осадителя – карбамида  $(NH_2)_2CO$  (1 моль/л), нагревали реагирующую смесь до  $90 \pm 1^\circ C$  и перемешивали в течение 5 ч. Конечный осадок прекурсора отделяли центрифугированием, промывали несколько раз бидистиллированной водой и этанолом и высушивали при температуре  $25^\circ C$  в течение 48 ч. Для синтеза  $Y_2O_3$  прекурсор подвергали низкотемпературной кристаллизации при температуре  $750^\circ C$  в течение 2 ч.

Композиты – анатаз/ $Y_2O_3$  и  $\eta$ - $TiO_2$ / $Y_2O_3$  – получали нанесением образца **1** (с наноразмерным анатазом) и образца **2** (с наноразмерным  $\eta$ - $TiO_2$ ) на  $Y_2O_3$  путём совместного диспергирования порошков  $Y_2O_3$  и  $TiO_2$  в слабощелочной (рН 9) водной среде с последующим перемешиванием суспензии на магнитной мешалке и отделением твёрдой фазы (композита  $TiO_2$ / $Y_2O_3$ ) фильтрованием. Полученные композитные образцы повторно диспергировали в воде, водную суспензию подвергали воздействию ультразвука, после чего твёрдую фазу композита  $TiO_2$ / $Y_2O_3$  повторно отделяли фильтрованием. Образцы, полученные введением оксида иттрия в реакционную смесь, рН которой предварительно доводили до 7 – 9, на воздухе «расплывались».

Кроме того, получали композиты оксида иттрия с титаноксидными частицами, нанесёнными на субмикронные сферы  $Y_2O_3$  (анатаз/ $Y_2O_3$ ,  $\eta$ - $TiO_2$ / $Y_2O_3$ , Degussa P25/ $Y_2O_3$  путём диспергирования последних в кислотном (рН  $\approx$  1) гидрозоле  $TiO_2$ , полученном 180-секундным гидролизом сульфата титанила, сольватированного водой и серной кислотой. Через 5 мин непрерывного взбалтывания суспензии твёрдую фазу отделяли фильтрованием и высушивали при  $100^\circ C$ . Увеличение массы микросфер по сравнению с исходной навеской составило 6% (в то время как при нанесении в щелочной среде увеличение массы не превышало 0.2%). Коммерческий образец Degussa P25 имеет следующий состав: ~86% анатаз + ~14% рутил; удельная поверхность по БЭТ / сравнительному методу – 53.1/54.3 м<sup>2</sup>/г, объём ультраананопор – 0.016 см<sup>3</sup>/г, объём микропор до 300 нм – 0.163 см<sup>3</sup>/г;  $L=22(1)$  нм).

Рентгеновскую съёмку всех образцов проводили на дифрактометрах HZG-4 (Ni – фильтр) и ДРОН-3 (графитовый плоский монохроматор):

$CuK_\alpha$  на дифрагированном пучке в пошаговом режиме (вращение; время набора импульсов 10 с, величина шага  $0.02^\circ$ , интервал углов  $2\theta$  2– $50^\circ$ ). Качественный фазовый анализ образцов осуществляли с использованием базы данных JCPDS PDF-2 и оригинальных работ. Параметры элементарной ячейки уточняли с помощью программы DICVOL04. Величину  $L$  (область когерентного рассеяния – ОКР) – средний размер кристаллита в направлении нормали к отражающим плоскостям рассчитывали по формуле Шеррера  $L = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$  [17], где  $\lambda$  – длина волны,  $2\theta \sim 25^\circ$  для диоксида титана и  $2\theta \sim 29^\circ$  для  $Y_2O_3$ ,  $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$  (дифракционные отражения аппроксимированы функцией Гаусса) – физическая ширина пика для изучаемой фазы,  $B$  – интегральная ширина пика,  $b$  – инструментальная поправка для эталона (порошок  $\alpha$ - $Al_2O_3$ ). Стандартное отклонение  $\pm 5\%$ . Для изучения микроструктуры образцов с элементным анализом их отдельных частей применяли сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения с автоэмиссионным катодом 7500F фирмы JEOL (Япония), энергодисперсионный рентгеновский микроанализатор INCA Penta FETx 3 фирмы OXFORD (Великобритания). Образцы наносили на проводящий углеродный скотч и загружали в высоковакуумную камеру ( $2.6 \times 10^{-8}$  Па) электронного микроскопа. Получали СЭМ-изображение отдельных частиц в режиме низкоэнергетических вторичных электронов (ускоряющее напряжение составляло 20 кВ). Затем методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), используя энергодисперсионный рентгеновский микроанализатор, установленный в той же высоковакуумной камере микроскопа, определяли химический качественный и количественный состав. Количественный анализ проводили, используя математическую программу INCA Penta FET для всех элементов с атомным номером  $N \geq 3$ . Стандарты, использованные при количественном анализе: C –  $CaCO_3$ , Ti – Ti, V – V, Fe –  $FeS_2$ , Y – Y, K – MAD-10 Feldspar, O –  $Al_2O_3$ ; предел повторяемости (г) результатов 0.1%. Микроструктуру субмикронных сфер оксида иттрия изучали на просвечивающем электронном микроскопе EM-125 фирмы Селми (Украина). Водную суспензию образцов, приготовленную с помощью ультразвукового облучения диспергатором УЗДН-2Т, наносили на специальную медную микроскопическую сеточку, покрытую углеродной пленкой, и высушивали в естественных условиях. Далее образец исследовали в микроскопе при ускоряющем напряжении 100 кВ в режиме светлопольного наблюдения, для чего изображение выводили на компьютер с помощью ПЗС-камеры, в которой дополнительно оборудован данный микроскоп. Сорбционную емкость об-

разцов по азоту при  $-196^{\circ}\text{C}$  измеряли объемным статическим методом (ГСИ № 46147-10: ASAP 2020, Micromeritics) и представляли в виде изотерм сорбции (адсорбции и десорбции). Удельную поверхность образцов определяли методом Брунауэра–Эмметта–Теллера (БЭТ) и сравнительным методом из адсорбционной ветви изотермы в области равновесных относительных давлений азота 0.05–0.35 и 0.4–0.8, соответственно. В качестве стандартной использовали изотерму, полученную для непористого стандартного образца АСХ-1-4 (удельная поверхность по БЭТ –  $4.18 \text{ м}^2/\text{г}$ ) ГСО 9735-2010 (комплект стандартных образцов наноструктурированного оксида алюминия АСХ-1). Средний размер частиц ( $d$ , нм) рассчитывали по формуле:  $d = \frac{K_c}{\rho S} \cdot 10^9$ , где  $\rho$  – рентгеновская плотность диоксида титана ( $\text{г}/\text{м}^3$ ),  $S$  – удельная поверхность, определенная с помощью сравнительного метода ( $\text{м}^2/\text{г}$ ),  $K_c$  – фактор формы

частиц [18]). Для оценки гидроксильности поверхности композитных образцов  $\text{TiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  проводили анализ методом ИК спектроскопии (ИК спектрометр Инфралюм ФТ-02, съёмка в стеклах из КВг на вазелиновом масле в интервале  $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ ).

### Результаты и их обсуждение

Рентгенографический анализ образца  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (рис. 1а) свидетельствует о его однофазности (с учетом чувствительности рентгенофазового анализа) и кристаллизации  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в пр. гр.  $Ia\bar{3}$  (JCPDS №89-5592) с параметром элементарной ячейки  $a=10.5664(6)\text{Å}$  и размерами кристаллитов (области когерентного рассеяния)  $L=29(1)$  нм.

По данным ПЭМ (рис. 1б), этот образец состоит из субмикронных сфер  $\text{Y}_2\text{O}_3$  со средним диаметром 128 нм, а гистограмма распределения частиц свидетельствует об их высокой однородности по размерам (дисперсия не превышает 10%) (рис. 1в).

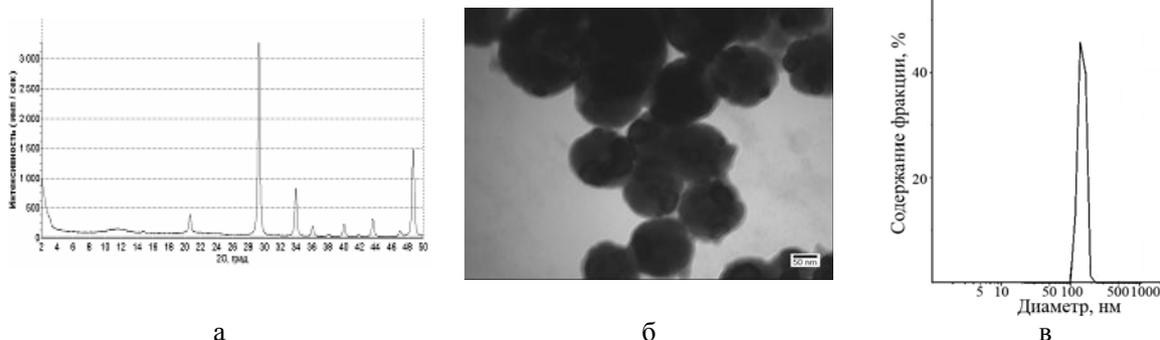


Рис. 1. Дифрактограмма (а), фотография ПЭМ (б) и распределение частиц по размерам (в) образца  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

На рис. 2а приведена изотерма сорбции азота для образца  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , характеризующаяся петлей гистерезиса типа Н1 по классификации ИЮПАК [19]. Такая петля характерна для капиллярной конденсации азота в пористом (межчастичном) пространстве материалов, состоящих из близких по размеру корпускулярных частиц [20]. Удельная поверхность образца по БЭТ и сравнительному методу, соответственно, равна  $9.9(1) \text{ м}^2/\text{г}$  и  $9.3(1) \text{ м}^2/\text{г}$ . Образец характеризуется бипористой структурой: на кривой распределения мезопор по размерам (рис. 2б) наблюдаются мелкие и крупные поры, объем которых составляет, соответственно,  $0.006$  и  $0.030 \text{ см}^3/\text{г}$ , преобладающие размеры –  $2.7$  и  $35\text{--}45$  нм, соответственно. По всей вероятности, мелкие поры образуются между первичными нанокристаллитами. Более крупные поры представляют, скорее всего, пространство между агрегированными вторичными частицами. Средний размер этих частиц, рассчитанный по формуле (1) с  $K_c = 6$  (для сфер), составляет  $130$  нм и полностью соответствует размерам, определенным по фотографиям микроструктуры (рис. 1б).

Что же касается образцов **1** (рис. 3а) и **2** (рис. 3б), то в образце **1**, кроме фазы со структурой анатаза (JCPDS №21-1272), присутствует в минимальном количестве фаза  $\beta\text{-TiO}_2$  (JCPDS №46-1238, пики при  $2\theta \sim 15^\circ, \sim 29^\circ$ ), а образец **2** – беспримесный, содержит только фазу со структурой  $\eta\text{-TiO}_2$ , для которой характерен пик при  $2\theta \sim 5^\circ$  [1 – 3].

Образцы, кроме состава, различаются размерами кристаллитов:  $L = 5$  нм (образец **1**) и  $L = 3$  нм (образец **2**), т.е. области когерентного рассеяния в случае образца со структурой  $\eta\text{-TiO}_2$  меньше.

На дифрактограммах композита анатаз/ $\text{Y}_2\text{O}_3$  наблюдаются только пики, принадлежащие фазе  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (рис. 4а), а на дифрактограмме композита  $\eta\text{-TiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  дополнительно к  $\text{Y}_2\text{O}_3$  наблюдаются дополнительные отражения с малой интенсивностью, относящиеся к гидратированному (в разной степени) диоксиду титана (основные отражения при  $2\theta \sim 11\text{--}12^\circ$ ) (рис. 4б). Дифракционные отражения исходного диоксида титана отсутствуют на полученных рентгенограммах, вследствие их малого количества (чувствительность метода для данных образцов  $\geq 2$  вес.%).

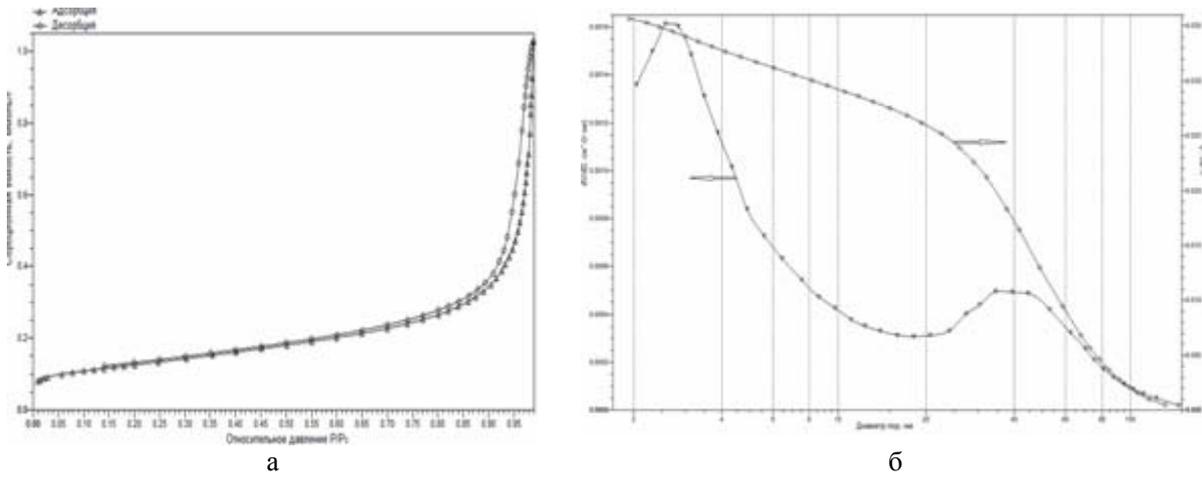


Рис. 2. Изотерма сорбции азота при  $-196^{\circ}\text{C}$  (а) и интегральное (V) и дифференциальное (dV/dD) распределение пор по размерам (б) для образца  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

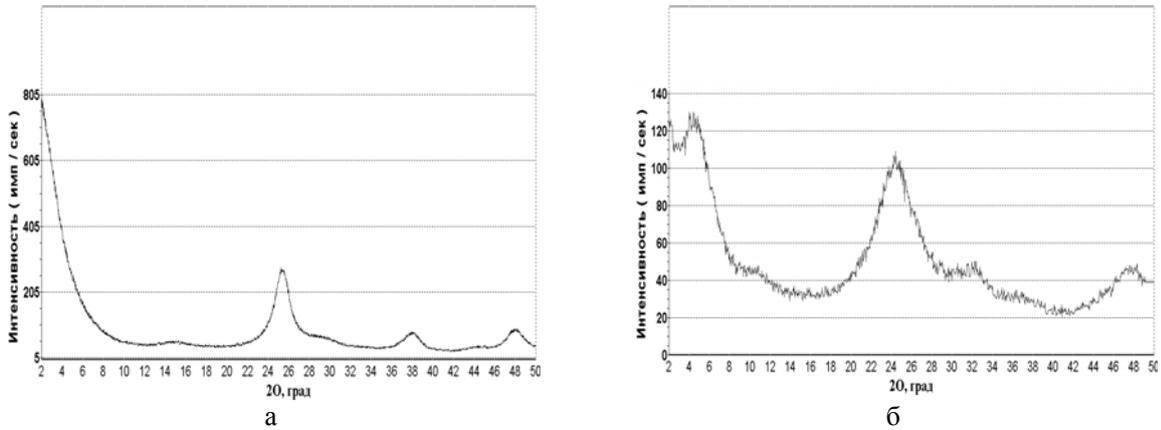


Рис. 3. Дифрактограммы образца 1 с анатазом (а) и образца 2 с  $\eta\text{-TiO}_2$  (б).

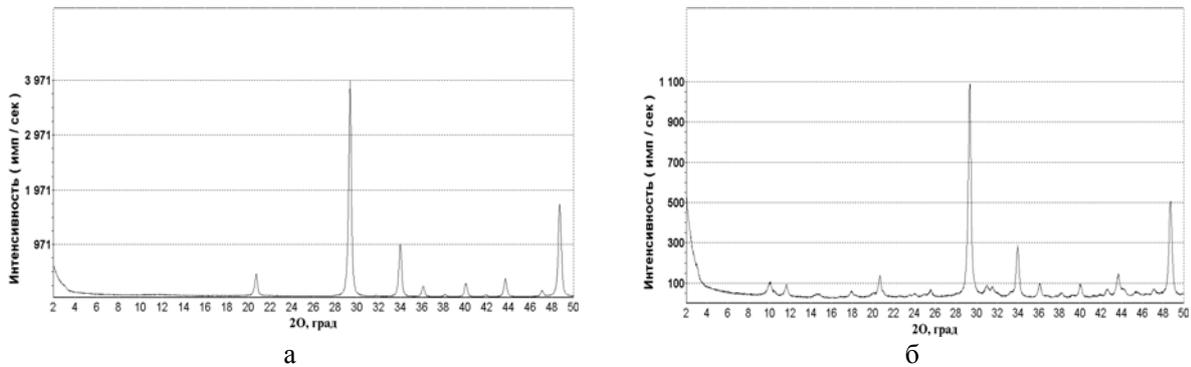


Рис. 4. Дифрактограммы композита анатаз/ $\text{Y}_2\text{O}_3$  (а) и  $\eta\text{-TiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  (б).

Сравнение микроstructures полученных композитов (рис. 5 и 6) не исключает присутствие анатаза на поверхности сфер  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в случае композита анатаз/ $\text{Y}_2\text{O}_3$  (рис. 6) и наличие диоксида титана или/и гидратированного диоксида титана вне сфер для  $\eta\text{-TiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  (рис. 5), что подтверждено рентгеноспектральным микроанализом (рис. 6в).

Такая ситуация может быть объяснена склонностью к агрегированию наночастиц диоксида титана, причем эта тенденция сильнее выражена в случае  $\eta$ -модификации, что препятствует нанесению наноразмерного  $\eta\text{-TiO}_2$  на поверхность субмикронных сфер  $\text{Y}_2\text{O}_3$  диаметром  $\sim 130$  нм. Для сравнения на поверхность сфер  $\text{Y}_2\text{O}_3$  наносили частицы коммерческого

образца Degussa P25. Изучение микроstructures совместно с РСМА полученного композита свидетельствует о присутствии диоксида титана на поверхности субмикронных сфер  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , однако есть и области без него (рис. 7), хотя их несколько меньше по сравнению с композитом анатаз/ $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

ИК спектры  $\eta\text{-TiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  и анатаз/ $\text{Y}_2\text{O}_3$ , полученных в щелочной среде, мало отличаются от ИК спектра  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . В них отсутствуют присущие ИК спектрам образцов с  $\text{TiO}_2$  (как анатазной, так и  $\eta$ -модификации) полосы колебаний поверхностных гидроксильных групп (деформационных около  $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$  и валентных около  $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ ).

Таким образом, в пределах чувств-

вительности метода не удастся обнаружить колебаний групп ОН на поверхности нанесенного диоксида титана. Это говорит о

крайне низкой гидроксированности поверхности композитных образцов при данном способе нанесения.

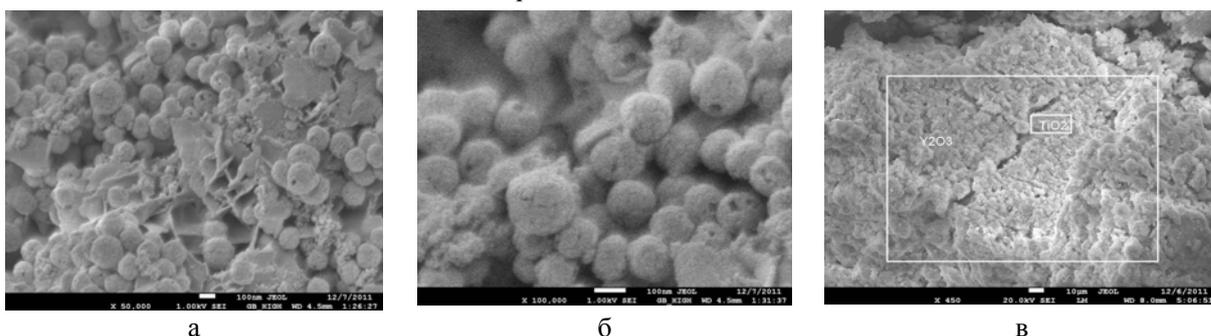


Рис. 5. Фотографии СЭМ композита  $\eta$ -TiO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с разрешением  $\times 50000$  (а),  $\times 100000$  (б),  $\times 450$  (в).

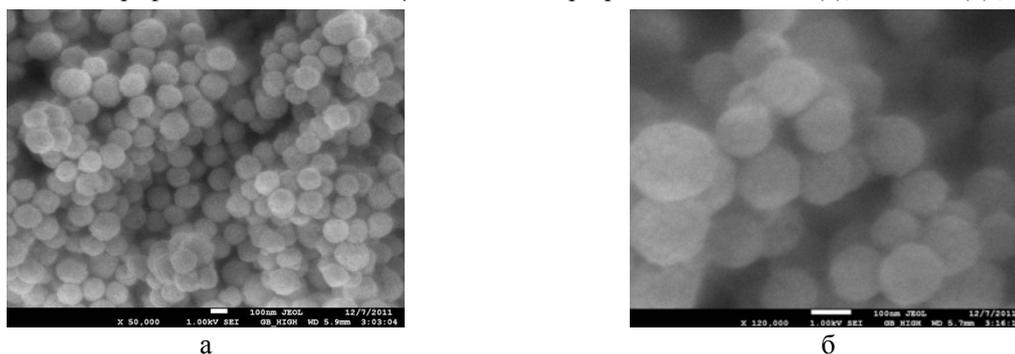


Рис. 6. Фотографии СЭМ композита анатаз/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с разрешением  $\times 50000$  (а),  $\times 120000$  (б).

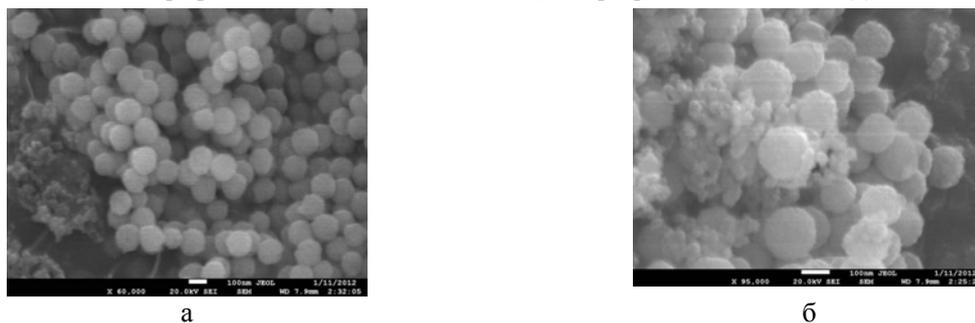


Рис. 7. Фотографии СЭМ композита Degussa P25/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с разрешением  $\times 60\ 000$  (а),  $\times 95\ 000$  (б).

Нанесение гидратированных титансодержащих частиц на субмикронные сферы Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из кислотного гидрозоля TiO<sub>2</sub> приводит к получению композита TiO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со значительно более гидроксированной поверхностью, что заметно по наличию в ИК спектре данного образца интенсивных полос поглощения, соответствующих деформационным колебаниям связи М–О–Н (около 1100 см<sup>-1</sup>) и валентным колебаниям связи О–Н (около 3200–3400 см<sup>-1</sup>) (рис. 8).

Таким образом, на состав поверхности получаемых композитов Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> в наибольшей степени влияет кислотность реакционной смеси в ходе нанесения титаноксидных частиц.

### Заключение

Синтезированы субмикронные сферы Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, образцы, содержащие наноразмерные модификации со структурой анатаза и новой моди-

фикации  $\eta$ -TiO<sub>2</sub>, и композиты анатаз/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\eta$ -TiO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также Degussa P25/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Микроструктура и субструктура образцов охарактеризованы комплексом методов. Найдено, что равномерность нанесения диоксида титана зависит от размеров агрегатов, характерных для нано-TiO<sub>2</sub>, причем композит анатаз/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> более однороден. Нанесение гидратированных титансодержащих частиц на субмикронные сферы Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из кислотного гидрозоля TiO<sub>2</sub> приводит к получению композитов TiO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со значительно более гидроксированной поверхностью по сравнению с композитами, полученными путем совместного диспергирования порошков Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub> в слабощелочной водной среде.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №10-03-00160).

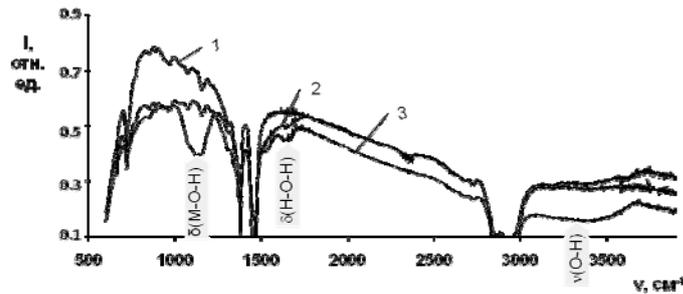


Рис. 8. ИК-спектры образцов: 1 – чистый  $Y_2O_3$ ; 2 – микросферы  $Y_2O_3$ , модифицированные наночастицами  $\eta$ - $TiO_2$  в щелочной среде; 3 – микросферы  $Y_2O_3$ , модифицированные титаноксидными наночастицами путём диспергирования оксида иттрия в кислотном гидрозоле, полученном 180-секундным гидролизом сульфата титанила.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Dadachov M. «Novel titanium dioxide, process of making and method of using same» United States Patent Application Publication (August 3, 2006), US 2006/0171877.
2. Bagayev S.N., Osipov V.V., Ivanov M.G., Solomonov V.I., Platonov V.V., Orlov A.N., Rasuleva A.V., Vatnik S.M. Fabrication and characteristics of neodymium-activated yttrium oxide optical ceramics // *Optical Materials*. 2009. V. 31. P. 740–743.
3. Jin L., Zhou G., Shimai S.  $ZrO_2$ -doped  $Y_2O_3$  transparent ceramics via slip casting and vacuum sintering // *J. Eur. Ceramic Soc.* 2010. V. 30. P. 2139–2143.
4. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Б.Г. Линсена. – М.: Мир, 1973. 648 с.
5. Cress C.D., Redino C.S., Landi B.J., Raffaele R.P. Alpha-particle-induced luminescence of rare-earth-doped  $Y_2O_3$  nanophosphors // *J. Solid State Chem.* 2008. V. 181. P. 2041–2045.
6. Sohn S., Kwon Y., Kim Y., Kim D. Synthesis and characterization of near-monodisperse yttria particles by homogeneous precipitation method // *Powder Technology*. 2004. V. 142. P. 136–153.
7. Hashimoto K., Irie H., Fujishima A.  $TiO_2$  photocatalysis: A historical overview and future prospects // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2005. V. 44. P. 8269–8285.
8. Imahori H. Electrophoretic deposition of donor–acceptor nanostructures on electrodes for molecular photovoltaics // *J. Mater. Chem.* 2007. V. 17. P. 31–41.
9. Grätzel M. Dye-sensitized solar cells // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2003. V. 4. P. 145–153.
10. Кузьмичева Г.М., Савинкина Е.В., Оболенская Л.Н., Белогорохова Л.И., Маврин Б.Н., Чернобровкин М.Г., Белогорохов А.И. Получение, характеристика и свойства наноразмерных модификаций диоксида титана со структурами анатаза и  $\eta$ - $TiO_2$  // *Кристаллография*. 2010. Т. 55. С. 913–918.
11. Кузьмичева Г.М., Савинкина Е.В., Белогорохова Л.И., Маврин Б.Н., Флид В.Р., Яковенко А.Г., Белогорохов А.И. Получение и изучения наноразмерной модификации  $\eta$ - $TiO_2$  // *Журн. физ. химии*. 2010. Т. 85. С. 1138–1141.
12. Савинкина Е.В., Кузьмичева Г.М., Табачкова Н.Ю., Оболенская Л.Н., Демина П.А., Яковенко А.Г. Наноразмерные модификации диоксида титана со структурами анатаза и  $\eta$ - $TiO_2$ : синтез и морфология // *Неорган. материалы*. 2011. Т. 47. С. 489–494.
13. Кузьмичева Г.М., Савинкина Е.В., Чернобровкин М.Г., Титов Д.Н., Демина П.А., Оболенская Л.Н., Брук Л.Г., Яковенко А.Г. Наноразмерные модификации диоксида титана со структурами анатаза и  $\eta$ - $TiO_2$ : состав, микроструктура, свойства // *Неорган. материалы*. 2011. Т. 47. С. 838–844.
14. Савинкина Е.В., Кузьмичева Г.М., Оболенская Л.Н., Доморощина Е.Н. Способ получения наноразмерной  $\eta$ -модификации диоксида титана. Заявка на патент РФ № 2011102265. Приоритет 21.01.2011.
15. Кузьмичева Г.М., Натыкан А.А., Савинкина Е.В., Оболенская Л.Н., Доморощина Е.Н., Яковенко А.Г. Новый адсорбент на основе наноразмерного диоксида титана со структурой анатаза для извлечения ионов висмута из водных сред. Заявка на патент РФ № 2011111176. Приоритет 25.03.2011.
16. Pazura Yu.I., Baumer V.N., Deyneka T.G., Vovk O.M., Yavetskiy R.P. Synthesis of  $Y_2O_3$  and  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  monodisperse crystalline nanospheres by homogenous precipitation // *Functional Materials*. 2010. V. 17. P. 107–113.
17. Scherrer P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen // *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*. 1918. V. 26. P. 98–100.
18. Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1978. 384 с.
19. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniowska T. IUPAC Recommendations 1984. Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity // *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57. P. 603–619.
20. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: пер. с англ. – М.: Мир, 1984. 306 с.