

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи



Абрамян Антон Дмитриевич

ЭВОЛЮЦИЯ ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
СВОЙСТВ ФОСФАТА ТИТАНА

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Большаков Олег Игоревич

Челябинск – 2025

Оглавление

ВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1 Иерархически структурированные материалы, их определение, многообразие и примеры.....	12
1.2 Типы и классификации иерархически структурированных материалов ..	18
1.3 Способы получения иерархически структурированных материалов.....	21
1.3.1 Темплатные методы.....	22
1.3.2 Стратегия самосборки	31
1.4 Применение иерархически структурированных материалов	37
1.5 Механизмы роста иерархических структур	41
1.6 Фосфаты титана – определение, многообразие и области применения....	47
1.6.1 Слоистые фосфаты титана (α -TiP, γ -TiP и β -TiP)	48
1.6.2 Волокнистые фосфаты титана (π -TiP, ρ -TiP)	49
1.7 Иерархически структурированные фосфаты титана	50
1.8 Определение дальнейших перспектив развития иерархически структурированных фосфатов титана	52
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	54
2.1 Используемые в работе реактивы.....	54
2.1.1 Синтез водорастворимого комплекса титана (ВКТ) с миндальной кислотой	55
2.1.2 Гидротермальный синтез фосфатов титана из водорастворимого комплекса титана с миндальной кислотой	55
2.1.3 Общая процедура изготовления и характеристики сенсibilизированных красителем фотовольтаических ячейках (СКФЯ)	56
2.1.4 Изготовление образцов пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ/PVC).....	57
2.1.5 Общая процедура этерификации адипиновой кислоты.....	58
2.1.6 Изготовление немодифицированного/модифицированного угольно-пастового электрода.....	60
2.2 Исследование морфологии фосфатов титана методом электронной микроскопии	60
2.3 Порошковый рентгеновский фазовый анализ (РФА) фосфатов титана	60

2.4 Исследование элементного состава фосфатов титана методом оптико-эmissionной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.....	61
2.5 Термоаналитические исследования фосфатов титана.....	61
2.6 Электрохимические исследования фосфатов титана методами: циклической вольтамперометрии (ЦВА), спектроскопии электрохимического импеданса (ЭИС), квадратно-волновой вольтамперометрии (КВВА)	62
2.7 Изучение структурных характеристик фосфатов титана методом ИК спектроскопии	63
2.8 Исследование удельной поверхности и пористости фосфатов титана методом низкотемпературной адсорбции азота	63
2.9 Исследование анализа продуктов реакции этерификации методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС)	64
2.10 Исследование протонной проводимости.....	64
2.11 Исследования ЯМР ^{31}P	64
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ.....	65
3.1 Морфотипы фосфата титана	65
3.2 Исследование эволюции микросфер фосфата титана	71
3.3 Исследования функциональных свойств различных морфотипов фосфата титана.....	82
3.3.1 Исследование фосфата титана как электропроводящего материала для фотоанодов.....	83
3.3.2 Фосфат титана как протонный проводник	85
3.3.3 Фосфат титана как гетерогенный катализатор этерификации адипиновой кислоты.....	92
3.3.4 Термостабилизация ПВХ композиций различными морфотипами фосфата титана	106
3.3.5 Исследование различных морфотипов фосфата титана в качестве электрохимической добавки электрохимических сенсоров.....	109
ВЫВОДЫ.....	121
Список использованных источников	123

ВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Иерархически структурированные материалы (ИСМ) – это материалы, обладающие упорядоченной структурой на нескольких разных масштабных уровнях (от нано- до макро-), где структура каждого уровня влияет на свойства всего материала. Концепция ИСМ возникла при изучении биологических материалов, которые представляют собой сложные композиты, обладающие определенными характеристиками, включая структурную иерархию, многофункциональность, способность реагировать на окружающую среду и самоорганизацию. Эти свойства обусловлены их сложной архитектурой, сформированной регулярными структурными фрагментами на разных масштабах. Такая многоуровневая организация часто приводит к уникальным или улучшенным свойствам (механическим, транспортным, оптическим, термическим и др.), превосходящим свойства их отдельных компонентов или аналогов с однородной/регулярной структурой [1, 2].

Наиболее популярным методом получения иерархически структурированных материалов является использование различных темплатов: ПАВ, древесина и т.д. Однако использование только темплатных методов связано с рядом ограничений, связанных с необходимостью удаления темплата, деформацией структуры, ограниченной воспроизводимости и т.д. Для достижения большей однородности и повышения кристалличности используют синергию методов, комбинируя темплатные методы с золь-гель и/или гидротермальными методами синтеза. Использование золь-гель метода направлено на получение контролируемой структуры на наноуровне за счет гидролиза и конденсации прекурсоров. В свою очередь, использование гидротермального синтеза позволяет получить кристаллические структуры с улучшенной термической стабильностью и управляемой иерархией, что особенно ценно для формирования материалов с контролируемой макро- и мезопористостью без использования темплатов.

ИСМ эффективны в фотовольтаике благодаря разветвлённым микроканалам, обеспечивающим глубокое проникновение и поглощение света, что увеличивает длину его пути в поглощающем слое (напр. в ячейках Гретцеля). Их большая удельная поверхность, быстрый перенос электронов, низкое сопротивление, высокая зарядная ёмкость и плотность хранения улучшают производительность электрокатализаторов восстановления кислорода, металл-ионных аккумуляторов и др. источников энергии [3–5]. Повышенная газопроницаемость ИСМ обеспечивает быструю диффузию и адсорбцию, делая их пригодными для электрохимических сенсоров, газоанализаторов и тензодатчиков, колориметрических биосенсоров [6–9]. ИСМ также применяют в катализе: этерификации, конверсии метанола, крекинге, фотокаталитическом разложении воды и фотовосстановлении CO_2 , где их высокая активность обусловлена быстрой диффузией реагентов/продуктов к активным центрам [10–14]. Биосовместимость, улучшенная адгезия и пролиферация клеток позволяют использовать ИСМ в медицине: для увеличения биосовместимости, в биокатализе, инженерии костной ткани, иммобилизации ферментов [15–17].

Фосфаты титана – перспективная группа материалов, демонстрирующая полиморфизм структур. Основными изученными из них являются слоистые соединения, такие как $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\alpha\text{-TiP}$) и $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\gamma\text{-TiP}$). Нановолокнистые структуры представлены двумя основными полиморфами с формулой $\text{Ti}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и имеющими две кристаллической структуры: $\rho\text{-TiP}$ и $\pi\text{-TiP}$. Широкий диапазон полиморфизма обусловил многообразие материалов для практического применения: от электроактивных до биосовместимых. Переход от регулярных мономорфологических структур TiP к более сложным в литературе описан недавно. Полученные образцы иерархически-структурированного фосфата титана (TiP), успешно зарекомендовали себя в качестве катализатора, компонента электродов литий-ионных батарей, анодного субстрата для сенсibilизированных

красителем солнечных элементов и селективного адсорбента тяжелых металлов [18–21].

Несмотря на высокие функциональные характеристики, сообщения о направленном синтезе TiP с контролем иерархической структуры (ИС TiP) представлены эпизодически. Отсутствует целостное понимание закономерностей их структурообразования. В этом смысле систематическое изучение синтеза ИСМ фосфата титана и исследование влияния ключевых физико-химических параметров процесса на формируемую морфологию материала являются актуальной научной задачей. В данной работе сделана попытка получения новых ИСМ на основе фосфата титана с применением водорастворимых комплексов титана и определения влияния условий синтеза на особенности формирования иерархической структуры и на их функциональные свойства.

Цель диссертационного исследования — установить закономерности эволюции морфологии иерархически структурированного фосфата титана в условиях гидротермального синтеза как перспективного функционального материала.

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие **задачи**:

- 1) Определить влияние условий гидротермального синтеза на эволюцию морфологии фосфата титана;
- 2) Установить взаимосвязь морфотипа и кристаллической фазы фосфата титана, формируемого в гидротермальных условиях;
- 3) Определить взаимосвязь морфологических особенностей фосфата титана с его функциональными свойствами;

Научная новизна

1) Впервые систематически изучено влияние условий гидротермального синтеза фосфата титана на основе водорастворимого комплекса титана с миндальной кислотой на направление его эволюции и морфогенеза. Представлены зависимости роста частиц микросферического фосфата титана от условий получения.

2) Впервые для морфотипов фосфата титана установлены соответствия с фазовым составом:

- частицам без выраженной морфологии соответствует рентгеноаморфная фаза;
- микросферической морфологии соответствует смесь фаз гидрата гидрофосфата титана (IV) с установленной формулой $(\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O})$ и $(\text{Ti}_6\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PO}_4)_7 \cdot (\text{H}_3\text{O})_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ с постепенным ростом доли второй в гидротермальных условиях;
- гексагональным микростержням соответствует кристаллическая фаза гидрата оксогидрофосфата титана (IV) со сложной слоистой структурой и установленной формулой $(\text{Ti}_6\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PO}_4)_7 \cdot (\text{H}_3\text{O})_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$;

3) Установлено, что аморфные частицы фосфата титана с выраженной микропористостью обладают более высокой эффективностью в качестве гетерогенного катализатора этерификации адипиновой кислоты октанолом, по сравнению с другими морфологическими типами.

4) Установлено, что превосходство микросфер фосфата титана как термостабилизаторов ПВХ по сравнению с другими морфотипами обусловлено оптимумом удельной поверхности: микропоры аморфного фосфата титана слишком малы, а малая удельная поверхность микростержневого фосфата титана недостаточна для плотного контакта с макромолекулами ПВХ.

5) Электрохимические исследования микросферического иерархически структурированного фосфата титана с размерами от 4 до 15 мкм показали, что оптимальный размер частиц составляет 8 мкм. Данное значение соответствует оптимальному размеру электроактивных чешуек. При меньшем размере (~4 мкм) микросферы состоят из редких и изолированных чешуек, а при большем (~15 мкм) – содержат более крупные чешуйки, увеличивающие диффузионный барьер внутри сфер.

Практическая значимость работы

1) разработан метод синтеза монодисперсного микросферического фосфата титана с контролем среднего размера частиц.

2) разработан высокочувствительный (нижний предел обнаружения 0,035 мкМ) и селективный электрохимический сенсор на основе микросферического фосфата титана для определения антибиотика (фуралдона) с линейным рабочим диапазоном 12 – 800 мкМ;

3) на основе аморфного микропористого фосфата титана разработан высокоактивный гетерогенный катализатор этерификации адипиновой кислоты для синтеза экологичных и безопасных пластификаторов ПВХ;

4) установлена возможность использования микросферического фосфата титана в качестве фотоактивного материала для фотоанодов в сенсibiliзированных красителем солнечных элементах;

5) разработан эффективный, низкотоксичный и экологичный термостабилизатор ПВХ композиции на основе микросферического фосфата титана, с превосходящими коммерческие аналоги температурой начала разложения ПВХ композиции и температурой максимальной потери массы на первом этапе деструкции ПВХ.

Методологии и методы. Закономерности роста иерархической структуры фосфата титана исследовали в условиях гидротермального синтеза в стеклянных реакторах с варьированием времени синтеза, температуры и соотношения исходных реагентов. Полученные образцы изучали методами СЭМ ВР, РФА, оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС), низкотемпературной адсорбции азота (по БЭТ), ИК-спектроскопии. Потерю массы и тепловые эффекты материала и ПВХ композиции оценивали на синхронном термическом анализаторе, позволяющего проводить одновременную дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА). Функциональные характеристики фосфата титана с различной морфологией определяли рядом специфических физико-химических методов.

Количественный и качественный анализ продуктов реакции этерификации проводили на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором (ГХМС). Электрохимические исследования проводили с использованием трехэлектродной ячейки, методами циклической вольтамперометрии (ЦВА), спектроскопии электрохимического импеданса (ЭИС) и квадратно-волновой вольтамперометрии (КВВА), используя угольно-пастовый электрод (УПЭ) в качестве рабочего электрода, Ag/AgCl – в качестве электрода сравнения и платиновую проволоку как вспомогательный электрод. Исследование микросферических частиц в качестве фотоматериала для фотоанодов проводили в модельной, сенсibilизированной красителем фотовольтаической ячейке (СКФЯ) – ячейке Гретцеля. Фотофизические характеристики измеряли регистрацией вольтамперных характеристик при стандартном облучении.

Положения, выносимые на защиту:

1. Эволюция морфотипов фосфата титана зависит от параметров гидротермального синтеза.
2. Размеры микросфер фосфата титана зависят от параметров гидротермального синтеза.
3. Фосфат титана без выраженной морфологии эффективный гетерогенный катализатор этерификации адпиновой кислоты (октанолом) спиртами
4. Микросферический фосфат титана – эффективная электроактивная добавка для угольно-пастового электрода для электрохимического определения фуралдона.
5. Микросферический фосфата титана – эффективный термостабилизатор ПВХ-композиций.

Достоверность результатов исследования

Достоверность полученных результатов обеспечена комплексом физико-химических исследований с учётом специфичности объектов, связанных с их микроразмерами и иерархической структурой, использованием современного

высокоточного оборудования и общепризнанных методик, компьютерных программ обработки данных, а также совпадением результатов, полученных разными методами. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, обоснованы теоретически и подтверждены в процессе многократных экспериментов, и хорошо согласуются с существующими в научной литературе представлениями о строении и структуре вещества, протекании физических и химических процессов.

Апробация результатов исследования:

Материалы доложены и обсуждены на VII Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» – Суздаль, Россия; IX Международной конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» – Суздаль, Россия; II Всероссийская научно-практическая конференция «Современные материалы и методы решения экологических проблем постиндустриальной агломерации» – Челябинск, Россия.

Личный вклад автора

Автор принимал непосредственное участие в постановке цели и формулировке задач исследования, разработке экспериментальных методик получения микрочастиц и их тестирования. Автор лично выполнял синтез фосфата титана, исследования методами РФА, СЭМ ВР с ЕДС, ИК с Фурье преобразованием, низкотемпературной адсорбции азота (по БЭТ). Все представленные в работе результаты исследования получены лично автором или при его непосредственном участии. Подготовка публикаций и обсуждение результатов проводили совместно с научным руководителем и соавторами.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 7 печатных работ, в том числе 3 статей в рецензируемых российских и зарубежных журналах, из них 3 из перечня журналов и изданий, рекомендованных ВАК Российской Федерации,

а также 1 патент и тезисы 3-х докладов на международных и всероссийских конференциях.

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. Большакову О.И за ценные советы и помощь в процессе работы над диссертацией. Автор благодарит д.х.н., профессора Авдина В.В. и коллектив НОЦ «Нанотехнологии» Южно-Уральского государственного университета за помощь в подготовке диссертации, ценные консультации, помощь в проведении экспериментов и анализе результатов.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Иерархически структурированные материалы, их определение, многообразие и примеры

Современная наука о материалах достигла значительных успехов в создании и модификации наноматериалов, характеризующихся регулярной структурой наноразмерных структурных единиц. Точный контроль над их свойствами: фазовым составом, размером, формой и соотношением граней нанокристаллов, позволил получить функциональные материалы с оптимальными каталитическими, полупроводниковыми или сорбционными свойствами. Прорывом последнего времени стало открытие иерархически структурированных материалов (ИСМ), которые обладают упорядоченностью на нескольких масштабных уровнях (от нано- до макро-), где каждый уровень состоит из элементов предыдущего и придаёт материалу уникальные свойства.

Идея подобных материалов вдохновлена биологическими материалами и системами. Иерархические структуры широко распространены в живых организмах и играют ключевую роль эволюции организмов путём адаптации к изменениям окружающей среды [2]. Ограниченное количество биогенных элементов (углерод, азот, кислород, водород, кальций, фосфор, сера и кремний), привело к созданию иерархических структур для компенсации упомянутого дефицита, и, как следствие, повышения эффективности живых организмов. Главная идея – это не поиск новых экзотических материалов, а грамотная структурная организация существующих. Если правильно выстроить структуру материала на нескольких уровнях (от нано- до макро-), можно получить совершенно новые свойства для достижения большей эффективности [22, 23].

Основным принципом иерархически структурированных материалов, как следует из определения, является многоуровневая иерархия. Суть заключается в том, что материал не просто однороден, а представляет собой

упорядоченную систему, где каждый последующий уровень состоит из элементов предыдущего.

Классическими примерами многоуровневой иерархии является, кость – это композит, где гидроксиапатит укрепляет гибкие волокна коллагена, формируя пористые структуры (остеоны), которые выстраиваются в прочный, но лёгкий макроскопический каркас. Древесина на микроуровне представляет собой полые целлюлозные волокна, встроенные в матрицу лигнина, которые формируют годовичные кольца и ячеистую макроструктуру, обеспечивая высокую прочность при низкой плотности (лёгкость материала) [22].

Многоуровневая иерархия позволяет преодолеть фундаментальные ограничения материалов, сочетая взаимоисключающие свойства – например, прочность с лёгкостью или высокую удельную поверхность с быстрой диффузией. Данная стратегия целенаправленного проектирования, подобная существующей в природе, является ключом к созданию высокоэффективных материалов нового поколения.

Вторым принципом, исходящим из первого, является мультимодальная пористость. Этот принцип описывает стратегию создания материалов с разветвленной иерархической системой пор, где каждый тип пор выполняет строго определенную функцию, а их совместная работа повышает эффективность материала. Просто иметь большую удельную поверхность недостаточно – критически важно обеспечить эффективный доступ веществ к этой поверхности. Без иерархии пор материал с высокой удельной поверхностью (пример – классические цеолиты) работает неэффективно: молекулы-реагенты «застревают» в длинных и узких каналах, не успевая достичь всех активных центров, а продукты реакции не могут быстро выйти, что приводит к закоксовыванию и дезактивации материала.

Данный принцип применен для гетерокатализаторов, таких как цеолиты. Классические цеолиты обладают высокой удельной поверхностью за счёт микропор (менее 2 нм), что обеспечивает огромное количество активных

центров для катализа. Однако их главный недостаток – низкая скорость диффузии, особенно критичен для реакций с участием крупных молекул. В иерархических цеолитах данная проблема решена тем, что микропоры обеспечивают огромное количество активных центров и большую удельную поверхность, а мезо- и макропоры обеспечивают высокую скорость диффузии и массоперенос.

Мультимодальная пористость обеспечивает высокоскоростной массоперенос (мезопоры), полное использование внутренней поверхности (микропоры) и устойчивость катализатора за счет эффективного удаления продуктов реакции, а также позволяет работать с крупными молекулами (макропоры). Такое целенаправленное объединение пор разного размера в единую транспортно-функциональную систему преобразует обычный пористый материал в высокоэффективную многофункциональную платформу.

Третьим принципом является контролируемая морфология. Данный принцип основан на том, что свойства материала определяются не только его химическим составом, но и геометрией, формой и пространственной организацией его структурных элементов. Контроль морфологии – целенаправленное проектирование архитектуры материала для придания ему заданных функций. Контролируемая морфология – это процесс управления формой и устройством материала на микро- и наноуровне. Суть заключается в том, чтобы при синтезе получать не случайные скопления частиц, а упорядоченные структуры с предсказуемой геометрией, которые и будут определять конечные свойства материала.

Ключевым аспектом морфологического контроля является управление размерностью, которое заключается в создании структур с различной пространственной организацией, где каждый тип размерности обеспечивает уникальное сочетание функциональных свойств. Системы, состоящие из нульмерных структур (0D), таких как изолированные наночастицы, характеризуются чрезвычайно высокой удельной поверхностью, что делает

их идеальными для применений в катализе, сенсорике и доставке лекарственных средств. Ярким примером служат наночастицы золота для катализа. Материалы, состоящие из одномерных структур (1D), включающих нанотрубки, наностержни и нановолокна, демонстрируют высокую механическую прочность на разрыв, выраженную анизотропию свойств и эффективный перенос заряда, что оптимально для усиления композитных материалов, как в случае применения углеродных нанотрубок для улучшения прочности и электропроводности. Объекты, включающие двумерные структуры (2D), такие как нанопластины и нанолисты (например, графен), сочетают высокую удельную поверхность с гибкостью, барьерными свойствами и квантовыми эффектами, что широко используется в гибкой электронике. Трёхмерные материалы (3D), представленные объёмными каркасами, пористыми монолитами и пеноматериалами, интегрируют макромеханическую прочность, низкую плотность и развитую транспортную сеть пор, что делает их незаменимыми для создания костных имплантатов и высокоэффективных каталитических подложек.

Вторым важным аспектом морфологического дизайна является управление формой частиц. Форма и размеры частиц кардинально влияют на функциональные характеристики материала даже в рамках одной размерности. Ярким примером морфологического дизайна являются сложные трёхмерные структуры, морфологически напоминающие «цветы», «ёжики», «дендриты», «сферы с шипами» и другие. Они представляют собой классический пример иерархической самоорганизации, где первичные низкоразмерные элементы (например, пластины, стержни, иглы) спонтанно собираются в упорядоченные сложные структуры более высокого порядка. Цветкообразные структуры, состоящие из иерархически организованных пластин или стержней, демонстрируют рекордные значения удельной поверхности и оптимизированную архитектуру для эффективного массопереноса, что делает их перспективными для катализа и химических источников тока применений. Полые сферы, состоящие из стержней или

микрочастиц, сочетают низкую плотность с контролируемой проницаемостью оболочки, что позволяет использовать их для инкапсулирования активных веществ в медицине и химической технологии, а также в качестве лёгких функциональных наполнителей в композитных материалах.

Ещё одним принципом формирования иерархически структурированных материалов является принцип синергии (гармонии) и эмерджентности. Данный принцип гласит, что уникальные свойства материала не сводятся к сумме свойств его компонентов. Синергия предполагает возникновение новых свойств, как результат взаимодействия и кооперативного эффекта от разных структурных компонентов материала. Синергия уровней – это явление, при котором взаимодействие между разными масштабными уровнями иерархического материала приводит к возникновению новых эмерджентных свойств, превосходящих по своим функциональным характеристикам потенциал каждого уровня в отдельности и их простую сумму. Например, уникальные свойства кости – её прочность, ударная вязкость и сопротивление разрушению – возникают не из индивидуальных свойств коллагена или гидроксиапатита, а является результатом синергетического эффекта в единой иерархической структуре.

Таким образом, данный принцип смещает фокус с проектирования свойств отдельных компонентов на проектирование взаимодействий между ними. Ключевая задача – не просто создать иерархическую структуру, а обеспечить взаимодействие разных уровней архитектуры, для возникновения уникальных свойств.

Одним из новых принципов является – адаптивность и «интеллектуальность». «Интеллектуальность» материала заключается в его способности воспринимать изменения во внешней среде (температура, механическое напряжение, pH, свет, электрическое поле) и отвечать на них, меняя свои свойства или структуру. Это становится возможным благодаря

наличию в иерархической структуре специальных «отзывчивых» компонентов и сложной сети обратной связи между уровнями. К таким материалам относят самовосстанавливающиеся материалы, например, самовосстанавливающийся бетон. В бетонную матрицу вводятся капсулы с бактериями (например, *Bacillus pseudofirmus*) и питательной средой (лактат кальция). Когда в бетоне образуется трещина и в неё попадает вода, капсулы разрушаются. Бактерии активируются, потребляют питательную среду и в процессе своей жизнедеятельности производят минерал кальцит (CaCO_3), который запечатывает трещину [24, 25].

Иными словами, принцип адаптивности и интеллектуальности выводит иерархические материалы на уровень биомиметических систем, наделяя их способностью к автономному функционированию, отклику и адаптации, что является основой для создания технологий следующего поколения.

В природе эти принципы редко работают изолированно. Такие сложные биологические материалы, как кость или раковина моллюска, одновременно демонстрируют все принципы: они пористые, имеют сложную морфологию, структурно упорядочены и являются композитами. Именно это сочетание и приводит к появлению уникальных свойств (прочность, лёгкость, адаптивность), которые значительно превосходят возможности их исходных компонентов.

Как итог, иерархически структурированные материалы – это перспективный класс материалов, с уникальными свойствами, возникающими на основе сложноорганизованной архитектуры, подчиняющейся принципу структурной иерархии. Целесообразным видится направленный синтез иерархических структур для получения функциональных материалов с управляемыми свойствами через контроль структуры и на всех масштабных уровнях.

1.2 Типы и классификации иерархически структурированных материалов

Единой номенклатуры ИЮПАК для иерархически структурированных материалов не существует. Обычно приемлемо идентифицировать их по иерархическому порядку, который может быть определён как количество уровней с распознанной регулярной структурой. В качестве основного критерия для разделения иерархических материалов можно выделить принцип их организации: пористая, морфологическая, структурная и композиционная.

Пористая иерархия характеризуется наличием в материале взаимосвязанных пор различных размеров – от нанометровых микропор до макропор. Данная классификация предложена М.М. Дубининым, а затем официально принята Международным союзом по теоретической и прикладной химии (IUPAC) [26], где поры делятся на три класса по размерам: микропоры (размером менее 2 нм), мезопоры (размером от 2 до 50 нм) и макропоры (размером более 50 нм) [27, 28]. Эта многоуровневая система пор функционирует как высокоэффективная транспортная сеть. Макропоры работают как скоростные магистрали, обеспечивая быстрый массоперенос реагентов или жидкостей вглубь материала. Мезо- и микропоры, в свою очередь, играют роль узких улиц и подъездов, распределяя эти потоки и предоставляя большую площадь поверхности для протекания ключевых процессов: химических реакций, фильтрации или накопления энергии.

Используя данную классификацию, можно системно прогнозировать характеристики и целенаправленно проектировать материалы для достижения максимальной каталитической производительности. Находя компромисс между высокой удельной поверхностью и скоростью доступа к ней. Материал не просто обладает активными центрами, но и обеспечивает к ним высокоскоростной доступ, что критически важно для промышленных применений, где время и эффективность конверсии напрямую влияют на

эффективность процесса. Это делает иерархически пористые материалы основой для создания высокоэффективных катализаторов, сенсоров и систем хранения энергии [29, 30].

С морфологической точки зрения, иерархические материалы принято разделять в соответствии с особенностями их пространственной организации. К основным уровням такой классификации относят: нульмерные (0D) объекты, такие как сферические наночастицы; одномерные (1D) структуры – нановолокна и нанотрубки; двумерные (2D) материалы, включающие ультратонкие плёнки и наноллисты; а также трёхмерные (3D) каркасы, которые формируются как объёмные пористые архитектуры, собранные из низкоразмерных компонентов. Подобная систематизация позволяет унифицировать и структурировать методологию проектирования и синтеза таких материалов [23,31].

Ключевая ценность данной систематизации заключается в прямой связи между пространственной размерностью материала и его фундаментальными свойствами. Каждая категория демонстрирует уникальные физико-химические характеристики, определяющие её применение. Например, 0D-материалы обладают огромной удельной поверхностью, что идеально для катализа. 1D-материалы, такие как углеродные нанотрубки, сочетают высокую механическую прочность с отличной электропроводностью. 2D-материалы (например, наноллисты) проявляют квантовые эффекты, проявляющиеся в аномально высокой тепло- и электропроводности в плоскости, что открывает возможности для создания сверхтонких сенсоров и мембран.

Данная классификация служит мощным инструментом прогнозирования и целенаправленного создания материалов с заданными функциями. Она позволяет комбинировать структуры разной размерности, создавая гибридные материалы (например, нанесение 0D-наночастиц на 2D-подложку), что ещё больше расширяет диапазон доступных свойств и

открывает путь к разработке следующих поколений функциональных материалов для энергетики, медицины и электроники.

Структурная иерархия основана на строгом и периодическом повторении структурных элементов на всех масштабах, от атомного до макроскопического. Ключевой принцип – точное, предсказуемое и энергетически выгодное взаимное расположение структурных элементов, следующее определенным законам упаковки или роста.

Точная сборка обеспечивает материалу стабильность, механическую прочность и предсказуемость свойств. Например, жемчуг обладает иерархической структурой: микрокристаллы арагонита уложены в идеальные слои, как кирпичи в стене и формируют общую сферическую форму. Данному принципу следуют нанолисты цеолитов, сочетающие атомный порядок кристалла с упорядоченной мезопористой структурой.

Данная классификация описывает стратегии по созданию структур со строгой и точной повторяющейся комбинацией структурных элементов обеспечивает очень стабильную конструкцию (например, древовидные и мезоструктурированные нанолисты цеолита) [32].

Представленная классификация иерархических материалов – пористая, морфологическая и структурная – является не просто системой описания, а фундаментальным инструментом контроля функциональных свойств. Она позволяет перейти от простого наблюдения за уникальными свойствами природных систем к их осознанному проектированию и воспроизведению в искусственных материалах.

Ключевая ценность описанного подхода заключается в том, что каждая классификация раскрывает свой уникальный принцип оптимизации:

- пористая иерархия решает проблему транспорта, обеспечивая быстрый доступ к активным центрам;
- морфологическая – создает эффективные и многофункциональные материалы через сложную геометрию;
- структурная – гарантирует стабильность и прочность через порядок.

Различные классификации служат мощной картой для навигации в мире современных материалов. Они предоставляет исследователям стратегию для целенаправленного программирования свойства на этапе получения через управление их иерархической организацией на всех уровнях.

1.3 Способы получения иерархически структурированных материалов

За последние десятилетия создание иерархических материалов, смещается от подходов, основанных на методе проб и ошибок, к целенаправленному функциональному дизайну. Благодаря достижениям в области синтетической химии появилась возможность создания новых классов материалов с программируемой структурной иерархией. Такой подход привёл к качественным изменениям в ключевых научных направлениях, в том числе возобновляемую энергетику, биомедицинские технологии, охрану окружающей среды и создание конструкционных материалов нового поколения.

Для создания иерархически структурированных материалов существуют два основных подхода: «снизу-вверх» и «сверху-вниз».

Подход «снизу-вверх» основан на принципах самосборки, при которых материал формируется из элементарных фрагментов (атомов, молекул или наночастиц) за счёт спонтанной организации. Этот метод имитирует природные процессы, такие как образование кристаллов или белковых структур, и основан на стандартных синтетических методиках: самосборке, золь-гель технологии, темплатных методах и гидро(сольво)термальном способе. Основные преимущества – контроль строения, высокая воспроизводимость сложных структур и возможность массового получения наноматериалов. Однако ограничения включают трудности масштабирования до промышленных объёмов и ограниченное управление макромасштабной формой [33–35].

Подход «сверху-вниз», напротив, предполагает обработку макроскопических материалов для придания им нано- и микроструктурных свойств. Использование подходов «сверху-вниз» позволяет настраивать микро- и макромасштабные длины (в то время как подходы «снизу-вверх» позволяют манипулировать молекулярными масштабами). К методам этого подхода относятся литография (фотолитография, интерференционная литография, электронно-лучевая литография), механическая обработка и 3D-печать. Преимущества данной стратегии – прямое производство изделий сложной формы, воспроизводимость геометрии и применимость для индивидуального изготовления (например, имплантатов). К ограничениям можно отнести дорогостоящее оборудование [36,37].

Современные тенденции – это стратегии, сочетающие оба подхода. Такой вариант обеспечивает точное конструирование многоуровневой структуры, позволяя целенаправленно оптимизировать свойства материалов под конкретные применения. Выбор между различными стратегиями зависит от целевых характеристик материала, требуемого масштаба, придания определённой морфологии и практических задач, а их комбинация открывает новые возможности в создании материалов с программируемой структурой.

1.3.1 Темплатные методы

Темплатные методы представляют собой классическую стратегию «снизу-вверх» (Рисунок 1.1). Темплатные методы позволяют воспроизводить структурные особенности используемых шаблонов, что приводит к получению точной его копии или его оттиска после удаления темплата, в зависимости от места осаждения неорганического компонента. Одним из основных путей управления структурной иерархией, является, конструирование темплатов, для получения иерархических материалов с широким спектром химических свойств и архитектур. Темплаты делятся на жесткие, легковыщелачиваемые и мягкие. Ключевая характеристика жестких темплатов – это их способность сохранять структурную целостность и не

менять свою форму в ходе синтеза. Легковыщелачиваемые темплаты определяются своей способностью к простому удалению, что исключает риск нарушения структурных характеристик целевых продуктов синтеза [22, 38].

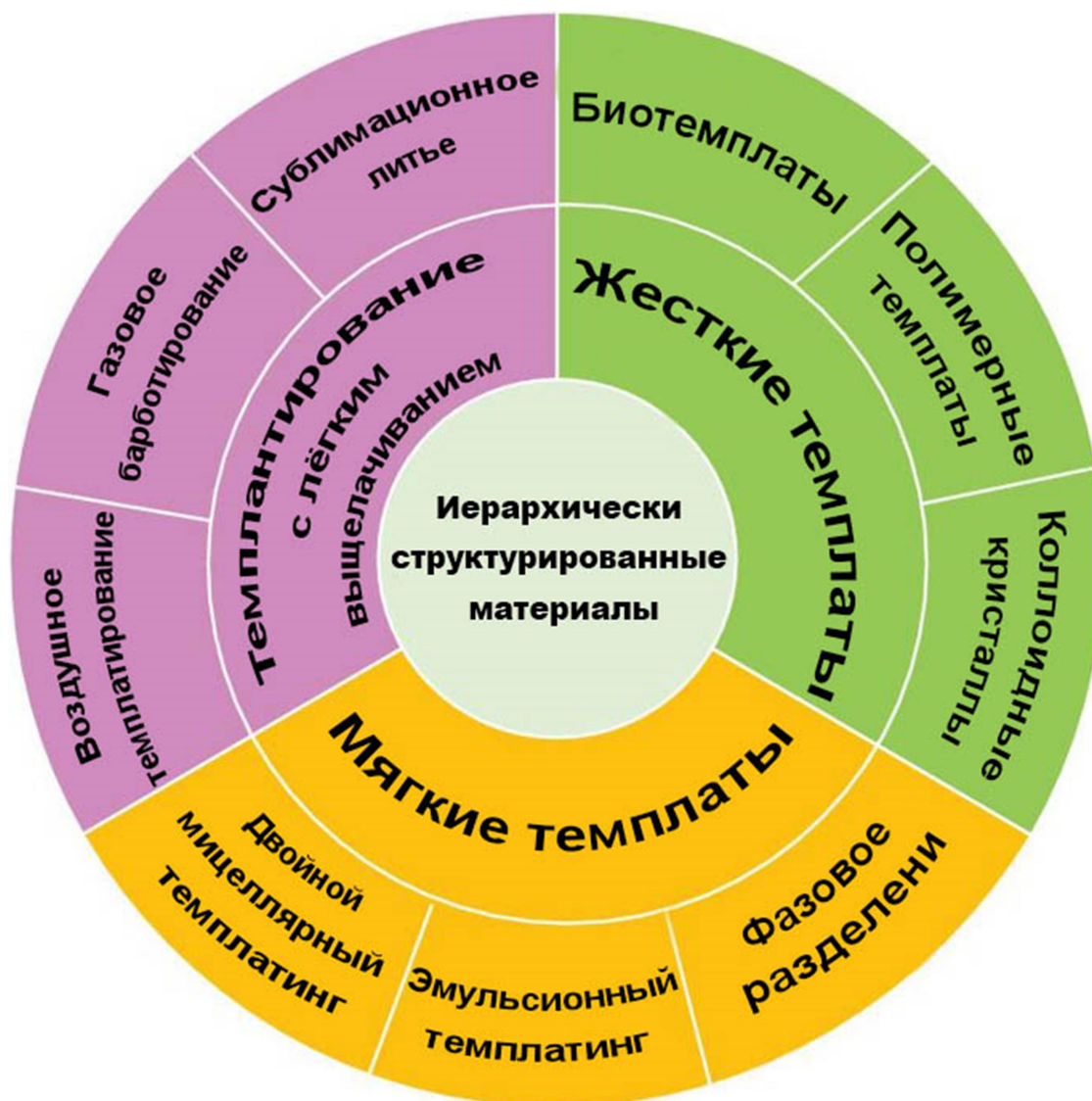


Рисунок 1.1 – Темплатный методы получения иерархически структурированных материалов

Жёсткие темплаты

В качестве основных жёстких темплатов для получения иерархически структурированных материалов, используются коллоидные кристаллы и биологические объекты. Метод темплатирования коллоидных кристаллов

представляет собой подход с использованием жёстких шаблонов, первоначально разработанный для создания трёхмерных упорядоченных макропористых материалов [39–41]. Коллоидные кристаллы состоят из высокоупорядоченных массивов коллоидных частиц с однородными промежутками между ними. Классическим примером служат опалы, образованные кубическими каркасами из монодисперсных частиц диоксида кремния. Инвертированные опалы, в свою очередь, представляют собой оттиски таких структур. При использовании коллоидных кристаллов в качестве шаблонов пористость передаётся материалу через прямую или обратную репликацию. Комбинирование этого метода с другими типами темплатирования позволяет проектировать материалы со сложной иерархической структурой и мультимодальной пористостью.

На практике применяются два основных подхода: прямая репликация путём осаждения и напыления, либо обратная репликация через инфильтрацию. Инфильтрация предварительно синтезированными наночастицами или композитами имеет преимущества, так как позволяет избежать химических превращений и связанной с ней усадкой [42–44].

Вариация химического состава и структуры коллоидных частиц (например, использование бидисперсных систем [45–47], монодисперсных пористых частиц, химически модифицированных частиц и прекурсоров, содержащих порогены [48, 49] позволяет получать иерархические материалы с различным составом и параметрами пористости [50–53]. Осаждение из жидкой фазы позволяет гибко управлять химическим составом и иерархией пор [54]. Парофазное осаждение, включая CVD (Chemical Vapor Deposition/химическое осаждение из паровой фазы) и ALD (Atomic Layer Deposition/атомно-слоевое осаждение), подходит для функциональной модификации существующих макропористых материалов [55]. Электроосаждение может использоваться для формирования упорядоченных 3D структур халькогенидов металлов, металлов и электроактивных полимеров [56, 57].

Инфильтрация прекурсора в объёме или на поверхности создаёт обратную реплику исходного шаблона [58–60]. В идеальном случае объёмная инфильтрация полностью заполняет межчастичное пространство, обеспечивая точное копирование структуры. Однако на практике часто наблюдается неполное заполнение и усадка при прокаливании, что приводит к отклонениям от исходной структуры. Поверхностная инфильтрация создаёт характерную структуру «воздушных сфер» благодаря поверхностному копированию массива коллоидных кристаллов. После удаления шаблона формируется сеть упорядоченных сферических пор, каждая из которых соединена двенадцатью порами-окнами, а каркас стенок соответствует октаэдрическим и тетраэдрическим полостям исходного шаблона. Инфильтрация предварительно синтезированными наночастицами или композитами имеет преимущества, так как позволяет избежать химических превращений и связанной с ними усадки, при условии их достаточно малого размера для проникновения в полости [43, 61].

Мягкие Темплаты

Мягкий темплатинг представляет собой эффективный подход к синтезу иерархических пористых материалов, характеризующихся нано- и микрометровым размером пор. В отличие от жесткого темплатинга, основанного на использовании жестких или полужёстких матриц для ограниченного осаждения и создания реплик, данный метод предполагает совместную самосборку темплатов и неорганических компонентов.

К числу наиболее распространенных методик мягкого темплатинга относятся: двойной мицеллярный темплатинг, эмульсионный темплатинг и фазовое разделение, индуцированное полимеризацией. В частности, двойной мицеллярный темплатинг применяется для целенаправленного синтеза материалов с упорядоченной бимодальной мезопористостью. В его основе лежит использование амфифильных блок-сополимеров и поверхностно-активных веществ (ПАВ), включая ионные жидкости, способных к

самосборке с образованием прочных упорядоченных надструктур и лиотропных жидкокристаллических фаз [62–64].

Амфифильные блок-сополимеры состоят из двух или более ковалентно связанных гомополимерных блоков. Их самосборка, управляемая микрофазным разделением (одни из которых могут быть растворимы в данном растворителе, а другие – нет), приводящему к образованию мицелл. Последующая упаковка этих мицелл в растворе, зависящая от их формы и концентрации полимера, формирует различные жидкокристаллические фазы (кубические, гексагональные, ламеллярные). По сравнению с низкомолекулярными ПАВ, блок-сополимеры демонстрируют способность к самоорганизации в более широком диапазоне растворителей, что расширяет возможности по конструированию мезоструктур [64, 65]. Ионные жидкости, обладая низкой температурой плавления, малым давлением паров, электрохимической стабильностью, каталитической активностью и ионной проводимостью, проявляют лиотропные и термотропные свойства. Это позволяет использовать их в качестве темплатов совместно с блок-сополимерами для организации материалов с бимодальной пористостью.

Широкое применение находят также методы с использованием ПАВ, которые стабилизируют первичные частицы и направляют сборку мезопористых сферических агрегатов. В качестве эффективных шаблонов выступают пузырьки кислорода, образующиеся при разложении пероксида водорода, или карбонизированные частицы глюкозы, удаляемые последующим прокаливанием [66–71].

Самопроизвольная организация ПАВ в мицеллы в водных или полярных средах происходит выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Этот процесс энергетически выгоден, так как минимизирует контакты между гидрофобными и гидрофильными фрагментами. Размер мицелл обычно не превышает 10 нм, а их форма определяется как внутренними факторами (строение гидрофильной головки и гидрофобного хвоста), так и внешними условиями (температура, концентрация) [72].

Фазовый состав мицеллярных систем можно прогнозировать, используя параметр упаковки, который зависит от объема гидрофобного хвоста, эффективной площади головной группы и длины цепи. Величина этого параметра определяет кривизну поверхности раздела и, как следствие, тип формирующейся жидкокристаллической фазы [57, 73].

Темплантирование с лёгким выщелачиванием

Для создания иерархических материалов с макропористостью широко применяются методы, использующие шаблоны, которые могут быть легко удалены (темплантирование с лёгким выщелачиванием). Наиболее распространенными среди них являются сублимационное литье, использование газовых пузырьков, солей и селективное выщелачивание [74].

Сублимационное литье представляет собой эффективный метод для ориентирования структурных элементов в трехмерные пористые структуры или создания двумерных поверхностных рельефов, формируемых за счёт фазового разделения при сублимационной сушке жидких суспензий. Метод основан на сублимации темплата, минимизируя загрязнение и повреждение формы. Метод подходит для таких жидкостей, как вода, диоксид углерода и некоторые органические растворители. Используя направленные свойства их кристаллизации, можно добиться упорядоченной ориентации растворенных или взвешенных веществ в иерархическую структуру в процессе оттаивания. Уникальность метода заключается в том, что вещество становится нерастворимым в результате ускоренного фазового разделения при оттаивании, при этом нерастворимые частицы сохраняют структуру, заданную окружающей их кристаллической матрицей льда. Аналогичный принцип применим и в неводных системах, что делает сублимационное литье универсальным подходом для получения монолитных иерархических материалов различного состава [75–78].

В процессе сублимационного литья суспензия, содержащая структурируемые неорганические компоненты, подвергается замораживанию

с последующей сублимационной сушкой для удаления растворителя. Контроль над направленным замораживанием позволяет упорядочить рост кристаллов льда, что приводит к образованию пористых монолитов с ориентированными макропорами. На профиль макропор влияют условия заморозки: скорость и направление кристаллизации. Морфологию поверхности пор можно модифицировать, изменяя структуру фронта льда [79–81].

Так, например, бимодальная пористость поливинилового спирта (ПВС) была сформирована оттаиванием его водного раствора. Переохлаждение на границе раздела фаз, вызванное вымораживанием ПВС, приводит к неустойчивости и росту ячеек льда с определенным периодическим распределением, между которыми концентрируется ПВС [82].

Газовое барботирование – это простой и экономичный метод получения монолитных иерархических материалов с макропористостью. Иерархическая структура образуется непосредственно в процессе барботажа газа. Размер и форма, а также толщина и текстура стенок определяются размером и формой пузырьков, а также объемной долей жидкости в двухфазной системе [83]. Поскольку пенная система является метастабильной, её получение требует строгого и тщательного контроля синтеза. Например, в процессе изготовления макропористого диоксида кремния из тетраэтилортосиликата (ТЭОС), контролируется: (1) испарение этанола, образующегося при гидролизе ТЭОС, для минимизации искажения геометрии пузырьков; (2) геометрия макроячеек путем управления кинетикой конденсации посредством изменения pH; (3) слияние пузырьков вследствие гравитационного дренажа за счет применения катионного ПАВ; и (4) оствальдовское созревание путем использования газовой смеси перфторгексана и азота. Расширение данного подхода на другие неорганические системы позволило получить макропористые монолиты диоксида титана с иерархической структурой и контролируемой геометрией ячеек [84–86].

Метод воздушного темплатирования первоначально разработан для формирования макропор случайной морфологии в субмиллиметровом диапазоне, где размер пор грубо регулировался изменением турбулентности реакционной среды. В последующих исследованиях метод усовершенствован за счёт введения контроля над размером и формой воздушных пузырей при сохранении объёмной доли жидкой фазы в пене. В отличие от барботажного метода, *газовое темплатирование* использует пузырьки газа, генерируемые *in situ*, например, CO_2 , образующийся при разложении бикарбоната натрия, для создания крупных макропор в кремнийоксикарбидном биостекле в процессе гелеобразования [87, 88].

Удаление темплата

Прокаливание – распространённый метод удаления органических шаблонов из мезопористых материалов. Исследования показывают, что температура и время прокаливания критически влияют на свойства материала: остаточное содержание углерода, удельную поверхность и объём пор. Однако этот метод имеет серьёзные недостатки: высокие энергозатраты, невозможность регенерации дорогостоящего шаблона, образование токсичных газов и снижение количества силанольных групп из-за дегидроксилирования, что критично для последующей функционализации материала.

Органические шаблоны удаляются термической обработкой, которая может приводить к образованию углеродного остатка и нарушению упорядоченности. Неорганические шаблоны (например, из диоксида кремния) термостабильны до $\sim 1000^\circ\text{C}$, что предотвращает повреждение структуры при кристаллизации предшественника [89].

Удаление неорганических шаблонов проводится химическим травлением (например, плавиковой кислотой или щёлочью), что является длительным процессом и может повреждать структуру материала [90].

Селективное выщелачивание применяется для получения монолитных иерархических материалов с размерами макропор от 500 нм до 5 мм из

физических смесей или композитов несмешивающихся фаз путём растворения жертвенной компоненты. Например, иерархический пористый NiO синтезируют из плотно упакованной смеси NaCl-структуры NiO и вюрцита ZnO, где кислотное травление удаляет ZnO, оставляя макропористый NiO с профилем пор, определяемым исходным распределением ZnO в композите [91].

Современные разработки расширили методологию селективного выщелачивания путём его комбинации с другими подходами. Иерархически структурированные макропористые оксиды с мезопористыми стенками получают посредством выщелачивания покрытий, нанесённых методом реакционного погружения. Используя эффект уменьшения объёма при фазовом переходе, синтезируют макропористые монолиты MnO с дополнительными мезопорами, пронизывающими стенки макропор (макропоры: ~1 мм, мезопоры: ~50 нм). Исследования демонстрируют, что селективное выщелачивание жертвенных элементов позволяет точно контролировать образование внутрикристаллических макропор в кристаллах цеолитов [92–94].

Удаление темплатов (шаблонов) является критически важным этапом в синтезе пористых материалов, однако этот процесс сопряжен с рядом существенных недостатков. Необратимая усадка и повреждение каркаса материала, приводящие к сокращению объёма пор и удельной поверхности, а также коллапсу упорядоченной структуры. Кроме того, высокотемпературные или химические методы удаления шаблонов разрушают функциональные силанольные группы на поверхности пор, что критически снижает возможность последующей модификации материала, и делают невозможным сохранение внедрённых органических функций.

С экономической и экологической точек зрения методы удаления темплатов также проблематичны. Прокаливание требует высоких энергозатрат и ведет к выбросам парниковых и токсичных газов, а экстракция растворителями — дорогостояща, требует больших объемов

органических реагентов и сложных процессов регенерации. Важнейшим общим минусом является безвозвратная потеря дорогостоящих шаблонов (например, блок-сополимеров или ионных жидкостей), что делает процесс экономически неэффективным и неустойчивым.

1.3.2 Стратегия самосборки

Иерархические материалы с мезо- и макропористой структурой способны формироваться спонтанно в результате гидролиза и поликонденсации прекурсоров металлов в водных и органических системах. Например, капельное добавление тетрапропоксида циркония в воду индуцирует быстрое протекание гидролиза и поликонденсации на границе раздела вода/алкоксид, что приводит к образованию плотной желеобразной оболочки из оксида циркония вокруг капель алкоксида. Гидрофобный тетрапропоксид циркония сохраняет капельную форму в водной среде, при этом низкомолекулярные продукты реакций гидролиза и поликонденсации (вода и пропанол) инкапсулируются внутрь капель вместе с непрореагировавшим алкоксидом [31, 95–97].

По мере протекания реакций давление внутри частично герметизированных капель возрастает до критического значения, приводя к выбросу инкапсулированных молекул и формированию макрополостей и клиновидных макроканалов. Частицы оксида циркония, образующиеся в процессе поликонденсации, формируют плотноупакованные мезопористые стенки вокруг макропор. Поскольку макропустоты и каналы образуются вследствие быстрого высвобождения летучих молекул без применения внешних темплатов или порогенов, данные молекулы обозначаются как самогенерирующиеся порогены. Соответствующий метод создания неорганических монолитов с взаимосвязанной мезо-макропористостью получил название метода самогенерации.

На основе химии металлалкоксидов синтезированы разнообразные мезо- и макропористые материалы, включая оксиды циркония, титана, алюминия,

иттрия, ванадия и других, а также бинарные системы $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, из индивидуальных или смешанных прекурсоров металлов. Иерархическая структура материалов определяется кинетикой реакций и условиями проведения гидролиза и поликонденсации алкоксидов [96, 98–101].

Гидротермальный и сольвотермальный синтез представляют собой универсальные методы получения сложных иерархических морфологий диоксида титана и других оксидов металлов, таких как нанотрубки, наностержни, а также полые и массивные сферы с мультимодальной пористостью. Процесс крайне чувствителен к многочисленным параметрам: выбору прекурсора, температуре, продолжительности синтеза, типу и концентрации добавок, которые в совокупности определяют критические свойства конечного продукта – кристаллическую структуру, удельную поверхность, пористость и морфологию (Рисунок 1.2).

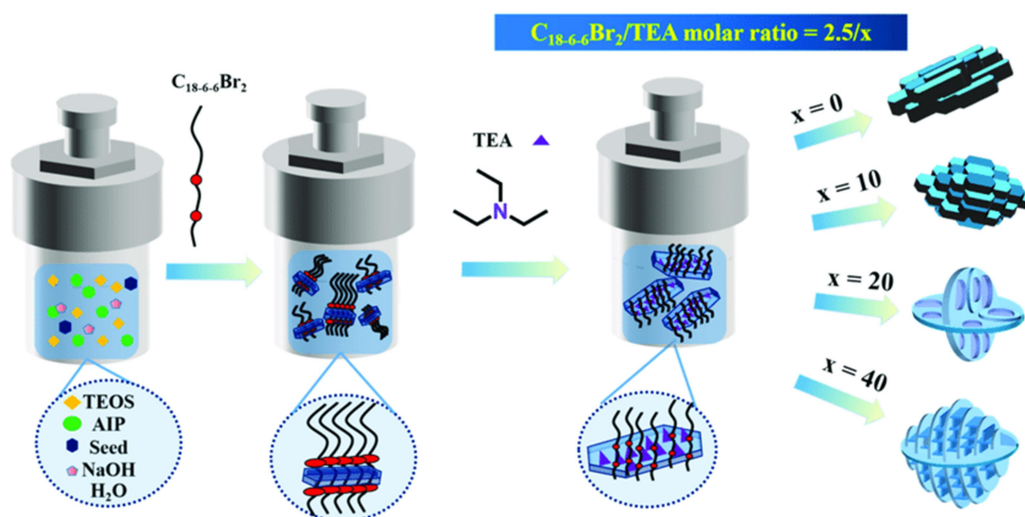


Рисунок 1.2 – Гидротермальный метод получения иерархически структурированных иерархический ZSM-5 цеолит [102]

Образование полых структур в большинстве случаев происходит по механизму оствальдовского созревания «снизу-вверх». Первичные частицы агрегируют в сферические образования, после чего конденсация и

кристаллизация, начинающиеся с поверхности, формируют уплотненную оболочку. Далее материал из ядра растворяется, диффундирует и осаждается на внутренней поверхности оболочки, приводя к образованию полости [103–105].

Расширяя концепцию управления морфологией и пористостью, важно отметить, что гидро(сольво)термальная обработка позволяет создавать иерархически структурированные материалы с заданной пористостью и геометрией. При гидролизе и поликонденсации алкоксидов металлов в данных условиях может происходить растворение-перееосаждение неорганических веществ по механизму оствальдовского созревания, что приводит к реконструкции или деградации макропор. Более того, некоторые газообразные алкилметаллы (например, триметилалюминий) реагируют с водой, производя неорганические частицы и газообразные побочные продукты (например, метан), которые могут образовывать макропоры. Экзотермический характер такой реакции способствует быстрому выделению газа, что создает трехмерную макропористую структуру с одновременным формированием мезопор в неорганическом каркасе (например, из $\text{Al}(\text{O}(\text{H}))_3$). Этот метод самоформирования может быть комбинирован с темплатными подходами для получения монолитных материалов с пористостью. Например, использование аморфных мезо-макропористых алюмосиликатов в качестве предшественника позволяет путем гидротермальной цеолитизации с применением типичного шаблона сконструировать иерархические цеолиты (такие как TS-1, Beta, ZSM-5) с микропорами, мезопорами и макропорами [104, 106, 107].

Для точного контроля скорости гидролиза и, следовательно, морфологии продукта, применяются и другие стратегии. Например, использование катализаторов, таких как мочевины или минеральные кислоты. Добавки, такие как фторид-ионы, выполняют множественную роль: индуцируют образование полостей, ускоряют кристаллизацию и способствуют формированию специфических граней кристаллов [108–111].

Золь-гель метод представляет собой универсальный и гибкий подход для синтеза иерархических материалов, основанный на реакциях неорганической полимеризации. Процесс включает гидролиз молекулы-предшественника (например, алкоксидов металлов $M(OR)_n$ или неорганических солей) с образованием золя коллоидных частиц, который затем переходит в гель, представляет собой агрегированную трёхмерную сеть из частиц золя. Последующая термическая обработка геля позволяет получать целевые материалы с различной морфологией. Ключевым преимуществом метода является возможность прямого управления формированием иерархической пористости на нескольких уровнях (микро-, мезо-, макро-) без использования дополнительных шаблонов, за счет тщательного контроля параметров процесса, таких как время, pH, температура и соотношение реагентов [112–114].

Тщательный контроль над золь-гель процессом позволяет целенаправленно создавать материалы со сложной иерархической структурой пор. Управление может осуществляться как физическими (время, температура), так и химическими (соотношение реагентов, катализаторы) методами. Ярким примером служит синтез мезопористого кремнезема с использованием триблок-сополимера в качестве структуро-направляющего агента. Данный материал обладает гексагональной симметрией и канальной мезопористостью, при этом в его стенках присутствуют дополнительные микропоры, образующиеся за счет проникновения гидрофильных цепей сополимера в кремнеземную матрицу. Объем микропор можно регулировать, варьируя температуру синтеза и соотношение реагентов [115–117].

Для достижения большей стабильности и эффективности используют комбинацию методов – золь-гель процесса и мицеллярного темплатирования. Основная сложность совмещения этих методов заключается в том, что оба процесса сопровождаются фазовым разделением, индуцированным полимеризацией. Решением является подбор состава, благоприятствующего формированию непрерывной макропористой структуры. Данный подход

успешно применяется для синтеза иерархически структурированных и пористых высокочистых диоксида кремния, диоксида титана, диоксида циркония, оксида алюминия, керамики на основе карбида кремния и композитов «карбид кремния/углерод».

Важным аспектом является разработка одностадийных процедур, позволяющих решить проблемы, связанные с разной реакционной способностью источников кремния и гетероэлементов. Один из таких подходов является использование простого ПАВ и комплексообразующего полиспирта (триэтаноламина) для совместного регулирования скоростей гидролиза и конденсации всех компонентов. В такой системе малые мезопоры формируются под действием мицеллярного шаблона, а более крупные поры (на границе мезо- и макропор) возникают в процессе нуклеации и роста первичных мезопористых наночастиц. Их размер легко регулируется изменением соотношения вода/спирт и времени выдержки. Получаемые материалы губчатого типа обладают улучшенной доступностью к активным центрам, что делает их перспективными катализаторами [118–120].

Золь-гель метод является экономичным и экологичным инструментом для получения функциональных иерархически материалов. Его ключевые преимущества включают использование нетоксичных прекурсоров и растворителей, минимальное количество стадий синтеза, возможность проведения при комнатной температуре и лёгкую масштабируемость. Наиболее значимым является возможность лёгкого введения органических молекул в неорганическую сетку на наноуровне, придания материалам совершенно новых оптических, электрохимических и каталитических свойств, а также управления ростом неорганической фазы для формирования иерархически структурированных материалов. Эти функциональные материалы, часто обладающие улучшенными или уникальными свойствами, открывают широкие перспективы для применения в катализе, сорбции, сенсорных системах и энергетике.

Методы пост-синтетической обработки представляют собой мощный и универсальный инструмент для целенаправленного создания иерархической пористости в уже сформированных материалах. Данный подход можно разделить на три основные стратегии: 1) химическое травление или выщелачивание исходного материала для создания вторичной пористости; 2) прививка дополнительных пористых материалов на поверхность существующих пор; 3) сборка или упорядочивание первичных структур (например, наночастиц) с использованием химических или физических методов для формирования уникальной архитектуры с мультимодальной пористостью. Ключевыми преимуществами пост-обработки являются возможность дизайна материалов под специфические требования, комбинация множественных структур и организация сложных морфологий, а также интеграция различных типов пор для расширения функциональности.

Одним из классических примеров является химическое травление мезопористого кремнезема в водном растворе аммиака, приводящее к формированию бимодальной мезопористой системы. В этом процессе летучие молекулы аммиака легко проникают в наноканалы, вызывая расширение размера пор. Параллельно может происходить частичное выщелачивание и разложение структурно-направляющего агента (ПАВ), что приводит к деградации части каналов и образованию мезопористой сети с взаимосвязанной пористостью. Характеристики итоговой структуры пор критически зависят от температуры, времени обработки и концентрации аммиака, что позволяет тонко настраивать текстурные свойства [121].

Более сложным направлением является создание композитных core-shell (ядро-оболочка) структур, таких как цеолит/мезопористый кремнезем (ZCMS). В этом случае пористые частицы цеолита используются в качестве ядра, на которое послойно осаждается мезопористая оболочка путем совместного гидролиза и золь-гель конденсации ТЭОС (тетраэтоксисилана) в присутствии мицеллярных темплатов, о которых говорилось ранее. Получаемые материалы обладают бимодальной пористостью: микропорами

цеолитного ядра и мезопорами оболочки со случайным, но трехмерно-взаимосвязанным распределением. Интересно, что такие силикаты ZCMS в дальнейшем могут служить шаблонами для синтеза углеродных или кремнеземных наноматериалов с иерархической структурой [122].

Альтернативной стратегией является модификация стенок иерархических материалов для придания им микропористости цеолитного типа. Это достигается, например, путем ионообменного внедрения тетрапропиламмониевых катионов в алюмосиликатную матрицу с последующей обработкой в глицерине, что приводит к образованию мезоструктурированной цеолитной фазы [123, 124].

Для создания сложных архитектур применяются передовые физико-химические методы осаждения. Струйная печать позволяет создавать иерархические шаблоны за счёт послойного нанесения мезопористого кремнезема или гибридного органосиликата с регулируемым функционалом. Многослойная печать позволяет получать сложные иерархические структуры для создания супергидрофобных/супергидрофильных покрытий или каталитических слоев [125, 126].

Химическое осаждение из паровой фазы (CVD) обеспечивает равномерность и чистоту осаждаемых плёнок, возможность создания гетеропереходов и многослойных структур, что позволяет прививать дополнительные пористые материалы на подложки [127, 128].

Пост-синтетические методы открывают широкие возможности для точного синтеза иерархически пористых материалов, позволяя комбинировать преимущества различных синтетических подходов и создавать сложные многофункциональные системы для катализа, сенсорики, и накопления энергии.

1.4 Применение иерархически структурированных материалов

Широкий спектр компонентов, используемых для синтеза иерархически структурированных материалов, предоставляют широкие возможности для

создания систем, устойчивых к воздействию высоких температур и агрессивных химических сред. Управление морфологией на разных уровнях позволяет точно контролировать механические и транспортные свойства материалов. Благодаря сочетанию высокой удельной поверхности, большого объема пор, доступности активных центров, эффективного массопереноса и высокой ёмкости, иерархически структурированные пористые материалы демонстрируют превосходство над традиционными пористыми системами в таких областях, как катализ, сенсорика, энергетика, биомедицина и другие (Рисунок 1.3).

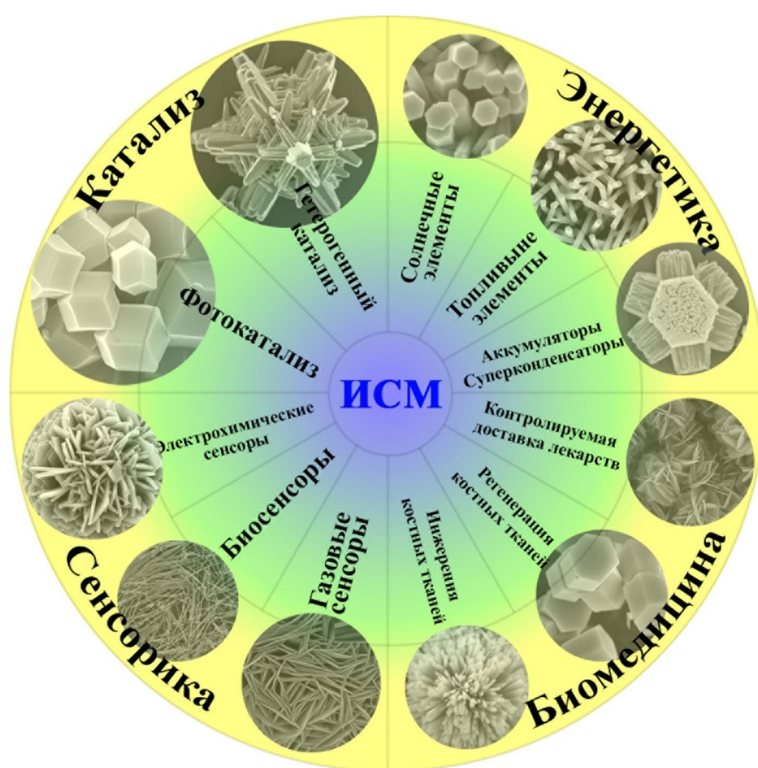


Рисунок 1.3 – Примеры иерархически структурированных материалов и области их применения

Иерархически структурированные материалы признаются высокоэффективными в различных областях благодаря своим уникальным структурным особенностям. В фотовольтаике, например, в сенсibilизированных красителем солнечных элементах, их разветвленная сеть микроканалов способствует многократному рассеянию света и увеличению длины оптического пути, что значительно усиливает

поглощение света [3, 127, 128]. Архитектура таких материалов позволяет эффективно захватывать фотоны и обеспечивать оптимальный транспорт зарядов, что принципиально важно для повышения общей эффективности фотоэлектрического преобразования.

В энергетике сочетание большой удельной поверхности, быстрого переноса заряда и высокой ёмкости, делает иерархически структурированные материалы перспективными для применения в электрокатализаторах восстановления кислорода [131–134], литий-ионных аккумуляторах [4,135,136] и других системах хранения энергии [5,137,138]. Иерархическая структура обеспечивает быструю диффузию, адсорбцию, высокую доступность активных центров и структурную стабильность при циклировании, что способствует улучшению электрохимических характеристик. В частности, в литий-ионных аккумуляторах такие материалы демонстрируют повышенную ёмкость и стабильность благодаря синергии между наноразмерными фрагментами и микроразмерной архитектурой.

Высокая газопроницаемость и эффективная диффузия обеспечивают превосходные характеристики этих материалов в качестве электрохимических сенсоров [6, 139], газоанализаторов [7] и колориметрических биосенсоров [9]. Иерархическая структура обеспечивает быстрый транспорт аналита к активным центрам, в то время как наноразмерные элементы структуры обеспечивают высокую чувствительность и селективность детектирования. Сложная архитектура позволяет эффективно иммобилизовать биомолекулы и ферменты, сохраняя их активность и обеспечивая быстрый доступ субстратов, что особенно важно для разработки высокопроизводительных биосенсорных платформ.

Каталитические применения иерархически структурированных материалов охватывают широкий спектр процессов, включая этерификацию [10], конверсию метанола [140] и каталитический крекинг [12], где высокая скорость диффузии реагентов и доступность активных центров определяют

их эффективность. Уникальная архитектура, сочетающая макропоры для массопереноса и мезопоры с высокой удельной поверхностью, обеспечивает оптимальный доступ реагентов к каталитическим центрам. Это особенно важно в процессах с крупными молекулами субстрата, где диффузионные ограничения традиционно снижают эффективность катализаторов.

Особый интерес представляют фотокаталитические свойства иерархически структурированных материалов для расщепления воды [13] и фотовосстановления CO_2 [14, 141]. Их развитая поверхность и многоуровневая иерархическая система способствуют эффективному поглощению света и генерации зарядов, в то время как оптимальное соотношение объём/поверхность минимизирует рекомбинацию носителей заряда. Более того, возможность точного контроля ширины запрещенной зоны, через морфологическую регуляцию открывает дополнительные возможности для управления фотокаталитическими системами.

В биомедицинской области биосовместимость и улучшенная клеточная адгезия иерархически структурированных материалов находят применение в тканевой инженерии [142] и иммобилизации ферментов [17, 143]. Их трёхмерная архитектура успешно имитирует внеклеточную матрицу, создавая механически стабильный каркас и регулируя процессы клеточной пролиферации и дифференцировки. Иерархическая структура обеспечивает оптимальные условия для иммобилизации ферментов за счёт высокой плотности связывания биомолекул без ущерба для их конформационной гибкости, что является критическим фактором для поддержания каталитической активности.

Особое внимание исследователей привлекают иерархически структурированные материалы на основе диоксида титана, которые представляют собой доступную, безопасную, стабильную, нетоксичную и экономически выгодную полупроводниковую платформу. Благодаря уникальному сочетанию фотоактивных свойств, химической стабильности и возможности точного морфологического контроля, эти материалы нашли

широкое применение в фотовольтаике [144–146], где они используются в качестве фотоанодов в сенсibiliзирoванных красителем солнечных элементах, демонстрируя улучшенные характеристики захвата и преобразования света. В области фотокатализа [147] их иерархическая структура способствует эффективному разделению зарядов и обеспечивает большую поверхность для реакций окисления/восстановления, в то время как в медицинской диагностике [148] они применяются в качестве платформ для биосенсоров благодаря своей биосовместимости и лёгкости функционализации поверхности.

Разработка композитных материалов на основе нанокристаллического диоксида титана с иерархической структурой открывает новые перспективы для практического применения, что делает это направление одним из более приоритетных при физико-химических исследованиях новых материалов. Интеграция TiO_2 с другими функциональными материалами позволяет создавать гетероструктуры с синергетическими свойствами, усиливая фотокаталитическую активность, улучшая перенос заряда и расширяя спектральный отклик в видимую область. Такие усовершенствованные композиты перспективны для создания нового поколения фотоэлектрохимических устройств, систем очистки окружающей среды и платформ для диагностики *in vitro*.

1.5 Механизмы роста иерархических структур

Размер частиц, архитектура (геометрия и форма) микро- и нанокристаллических материалов сильно влияют на их свойства. Поэтому, фундаментальное понимание механизмов образования и роста подобных соединений имеет решающее значение для обеспечения контроля над свойствами частиц. Основные достижения в понимании механизмов роста и формирования иерархических структур заключаются в исследовании эволюции морфологии материала во времени методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. В общем виде механизмы роста

иерархических структур можно описать следующим образом: зародышеобразование – первичный рост (за счёт молекулярного присоединения) – оствальдовское созревание – вторичное зародышеобразование – вторичный рост (за счёт агрегации частиц). Стоит отметить, что последние три этапа могут меняться местами [149].

Понимание роста иерархически структурированных материалов начинается с понимания процессов зародышеобразования (нуклеации). Процесс зародышеобразования подразделяется на три основных типа в зависимости от условий его протекания.

Классический случай – это *гомогенное* зародышеобразование, при котором зародыши новой фазы спонтанно образуются равномерно по всему объёму раствора. Это зарождение происходит за счёт движущей силы термодинамики, потому что пересыщенный раствор не стабилен по энергии, что ведёт к объединению молекул или ионов в устойчивые кластеры. Этот процесс энергетически обусловлен стремлением системы перейти в состояние с меньшей свободной энергией.

В отличие от него, *гетерогенное* зародышеобразование происходит на каких-либо поверхностях (стенках сосуда, примесях) и требует значительно меньших энергетических затрат.

Третий тип – *вторичное* зародышеобразование, характеризуется образованием новых зародышей на поверхности уже существующих частиц, что часто играет ключевую роль на поздних стадиях превращения.

После образования стабильных зародышей в пересыщенном растворе начинается стадия роста частиц путём последовательного присоединения молекул или ионов из раствора. Когда концентрация растворённого вещества снижается ниже критического уровня, необходимого для нуклеации, образование новых зародышей прекращается, но существующие частицы продолжают рост до достижения равновесной концентрации.

Равномерное распределение частиц по размерам формируется благодаря короткому интервалу интенсивного зародышеобразования, после которого

происходит рост размера частиц. Более мелкие частицы обладают повышенной поверхностной энергией, что делает их рост энергетически более выгодным по сравнению с крупными частицами. В результате меньшие частицы растут быстрее, что приводит к сужению распределения по размерам.

Для получения монодисперсных частиц применяют два основных подхода: резкая остановка реакции на стадии размерной фокусировки или непрерывная подача реагентов для поддержания постоянной концентрации, достаточной для роста, но недостаточной для образования новых зародышей.

По мере расходования реагентов в процессе роста частиц система вступает в стадию созревания по Оствальду. На этой стадии наблюдается обратная картина: рост более крупных частиц за счёт растворения мелких нестабильных частиц.

Если прервать реакцию на этой стадии, получается полидисперсная система с бимодальным распределением частиц по размерам. Получение монодисперсных частиц на этой стадии затруднительно, так как для этого необходимо полное исчерпание мелких частиц и достижение равновесного состояния, что приводит к значительному увеличению среднего размера частиц вплоть до микрометрового диапазона.

Вторичный рост, при котором растворённые вещества осаждаются на поверхности твёрдой фазы, реализуется как механизм вторичного роста через агрегацию частиц. Данный процесс характеризуется значительно более высокой скоростью по сравнению с молекулярным присоединением.

Пример различного направления роста частиц в иерархически структурированных материалах, является формирование и рост частиц оксида цинка (вюрцит). Иерархические микростержни ZnO получены в гидротермальных условиях с бромидом цетилтриметиламмония при низкой температуре. В типичном случае раствор $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ образуется при введении ионов Zn^{2+} в избыточный по pH водный раствор. При нагревании раствор начинает разлагаться и формировать зародыш для роста кристалла

ZnO. Из-за анизотропного характера роста для ZnO в сильнощелочном водном растворе, ZnO предпочитает расти вдоль оси c [001], что приводит к образованию гексагональных стержней. При введении бромида цетилтриметиламмония вдоль поверхности гексагональных стержней образуются дефекты, которые являются центрами вторичного зародышеобразования, что приводит в росту частиц в двух измерениях вдоль направлений [001] и [120]. Вследствие этого формируются иерархические материалы в виде гексагональных микро- и наностержней покрытых нанолитами [150].

Основной моделью для описания роста иерархически структурированных микро- и наночастиц, является *двухстадийная модель роста* (two-step growth model) (Рисунок 1.4). Двухстадийная модель роста – это широко признанный механизм синтеза наночастиц с контролируемыми размерами и формой. На первой стадии, в условиях высокого пересыщения, происходит кратковременный «всплеск» образования первичных зародышей. Эти зародыши обычно аморфны и имеют очень маленький размер. Важно, что этот этап быстрый и одновременный, что обеспечивает однородность будущих частиц. Как только начальные частицы сформированы, пересыщение раствора падает, и образование новых зародышей прекращается.

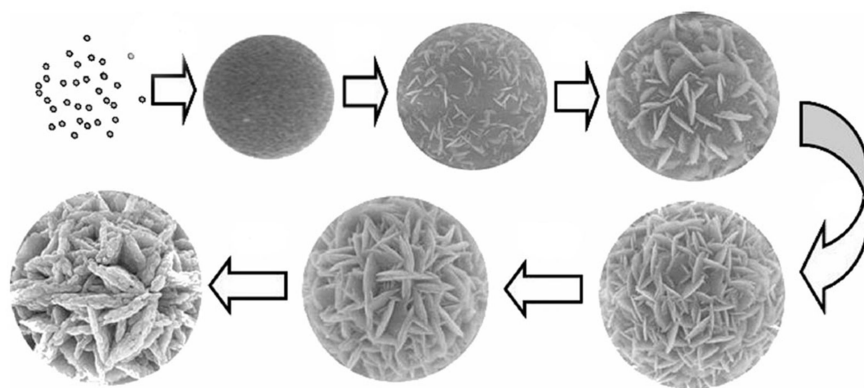


Рисунок 1.4 – Двухстадийная модель роста на примере $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ от зародышеобразование и агрегация до оствальдовское созревение [151]

На второй стадии начинается рост и трансформация первичных частиц. Это происходит двумя основными путями: через процесс оствальдовского созревания (когда более мелкие частицы растворяются, а их материал осаждается на более крупных) и через направленную самосборку или вторичный рост за счёт агрегации. Частицы могут агрегировать, формируя сложные иерархические структуры, например, «наноцветы». На эту стадию сильно влияют внешние условия: концентрация реагентов, наличие поверхностно-активных веществ, температура и время. Именно на этом этапе аморфные предшественники кристаллизуются, а структура приобретает свою конечную форму [151–153].

Таким образом, ключевой принцип модели – разделение во времени стадий зарождения и роста. Это позволяет независимо управлять ими и получать материалы с заданными свойствами.

Одним из примеров является исследования, где разработан простой и эффективный подход к синтезу иерархических наноструктур $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ цветкоподобной морфологии. Методология включает одностадийный сольвотермальный синтез с последующим термическим отжигом без применения матриц или шаблонов. Трёхмерные структуры с морфологией наноцветков, состоят из нанопластин толщиной около 20 нм. Механизм формирования наноструктур исследован рядом экспериментов с вариацией времени и анализом промежуточных продуктов на различных стадиях сольвотермального синтеза методом СЭМ.

На первой стадии после 1 ч реакции наблюдали образование наночастиц размером ~ 20 нм. На второй стадии наночастицы в течение 2 ч трансформировались в нанопластины через процесс оствальдовского созревания. При увеличении времени синтеза до 3 ч происходила самосборка пластин в цветкоподобные структуры с рыхлой упаковкой лепестков, которая к 6 ч преобразовывалась в плотно упакованные наноцветы. Так же эксперимент подтвердил, что вариация параметров синтеза (времени,

температуры, концентрации реагентов) позволяет контролировать степень организации конечной структуры, однако детальный механизм сборки требует дальнейшего изучения [154].

Еще одним примером является механизм формирования иерархических микроструктур теллура. Проведено систематическое исследование морфологической эволюции продуктов в зависимости от времени сольвотермального синтеза методом СЭМ. Первая стадия – начальное образование наностержней диаметром ~ 100 нм, их последующую агрегацию в микросферические структуры и преобразование в листообразные формы с формированием сфер диаметром ~ 8 мкм. На второй стадии, при увеличении времени синтеза до 2 ч наблюдали утолщение листовых элементов через механизм оствальдовского созревания с формированием гнездообразных структур, которые после 4 ч трансформировались в сферические образования с уменьшением размера пор. После 8 ч синтеза происходило полное преобразование в сфероидальные микроструктуры диаметром ~ 9 мкм [155].

Таким образом, формирование иерархически структурированных материалов представляет собой многостадийный процесс, основанный на последовательном сочетании механизмов нуклеации, направленного роста и самосборки. Ключевую роль играет начальная стадия образования первичных наночастиц, которые при последующем оствальдовском созревании и агрегации трансформируются в сложные архитектуры (цветкоподобные, сферические или гнездообразные). Контроль над морфологией окончательной структуры достигается за счёт регулирования кинетических и термодинамических параметров синтеза (температуры, концентрации реагентов, времени), а также использования поверхностно-активных веществ, направляющих самосборку. Важнейшей особенностью является зависимость функциональных свойств таких материалов от их многомасштабной организации, что открывает возможности для целенаправленного дизайна материалов с заданными характеристиками.

1.6 Фосфаты титана – определение, многообразие и области применения

Фосфаты титана – перспективная группа материалов, демонстрирующая полиморфизм структур. Основу для изучения кристаллических фосфатов титана [156–158] заложили фундаментальные исследования фосфатов циркония [159]. В последнее время значительный исследовательский интерес сфокусирован на фосфатах титана, которые активно изучаются как многофункциональный материал. Они демонстрируют исключительную производительность в качестве катализаторов окислительно-восстановительных реакций [18, 160], электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов [19], фотоанодов в сенсibilизированных красителем солнечных элементах [20] и селективных адсорбентов для удаления тяжелых металлов из водных растворов [21, 159]. Несмотря на многообещающие функциональные свойства фосфатов титана, исследования его иерархически структурированных форм остаются ограниченными и имеют фрагментарный характер.

Ожидается, что создание иерархических структур на основе фосфата титана с высоким содержанием гидрофосфатных и дигидрофосфатных групп позволит значительно увеличить количество протон-проводящих структурных доменов. Данное предположение опирается на многолетний опыт исследований протонной проводимости фосфатов титана [162–166], в ходе которых продемонстрирована прямая корреляция между концентрацией кислотных протонов в фосфатных группах и величиной протонной проводимости. Создание иерархически структурированных форм фосфата титана, представляет собой стратегически важное направление для разработки нового поколения высокоэффективных протонопроводящих материалов, перспективных для применения в низкотемпературных топливных элементах, электрохимических сенсорах и сепарационных мембранах для разделения газов.

На данный момент изучены два вида фосфатов титана: нанослоистые и нановолокнистые. Синтез слоистых фосфатов титана во многом аналогичен синтезу фосфатов циркония. Однако в последнее время появились новые методологии синтеза, преимущественно гидротермальные [167]. В отличие от фосфатов циркония, фосфаты титана демонстрируют полиморфизм и могут быть получены в форме гибких наностержней, известных как нановолокнистые фосфаты титана.

В настоящее время в научной литературе описаны три основных типа нанослоистых фосфатов титана. Кристаллический моногидрат бис(моногидрофосфата) титана $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\alpha\text{-TiP}$) обладает изоструктурностью со своим циркониевым аналогом ($\alpha\text{-ZrP}$). γ -Фосфат титана ($\gamma\text{-TiP}$) представляет собой дигидратную слоистую структуру с увеличенным межслоевым расстоянием по сравнению с $\alpha\text{-TiP}$ благодаря наличию двух молекул воды в межслоевом пространстве [168,169].

1.6.1 Слоистые фосфаты титана ($\alpha\text{-TiP}$, $\gamma\text{-TiP}$ и $\beta\text{-TiP}$)

$\alpha\text{-TiP}$ и $\gamma\text{-TiP}$ нашли разнообразное практическое применение, включая ионный обмен [170], катализ [171], ионную проводимость [172], а также использование в качестве электродных материалов для Li- и Na-ионных аккумуляторов [173–175]. Дополнительным преимуществом данных материалов является их способность к функционализации органическими соединениями и разделению на отдельные нанослои [176–178]. Примечательно, что биологические аспекты применения данных соединений остаются практически не изученными, что представляет значительный потенциал для будущих исследований. $\gamma\text{-TiP}$ также изоструктурен $\gamma\text{-ZrP}$, как и его обезвоженная форма $\beta\text{-TiP}$ [$\beta\text{-Ti}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$], имеющая структурный аналог $\beta\text{-ZrP}$ [$\beta\text{-Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$].

Благодаря изоструктурности с $\alpha\text{-ZrP}$ и сходству физико-химических свойств, слоистый $\alpha\text{-TiP}$ демонстрирует значительный потенциал для биомедицинских применений [179]. Ключевыми преимуществами являются

способность к контролируемому высвобождению лекарственных веществ и заряженных наночастиц, а также улучшенная адгезия к биологическим тканям благодаря пластинчатой морфологии [42,180]. Особый интерес представляет использование α -TiP в системах доставки лекарств и костных цементах, особенно при функционализации антимикробными наночастицами [181, 182].

1.6.2 Волокнистые фосфаты титана (π -TiP, ρ -TiP)

Помимо слоистых фосфатов титана, выделяют волокнистые фосфаты титана. Описано две морфологических разновидности волокнистых фосфатов титана состава $\text{Ti}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – π -TiP и ρ -TiP [183]. Несмотря на электронейтральность кристаллической решётки, они демонстрируют выраженную способность к внутрикристаллическому ионному обмену [184, 185]. Кристаллическая структура ρ -TiP (триклинная сингония) расшифрована методами рентгеновской и нейтронной дифракции [186], в то время как структура π -TiP (моноклинная сингония) оставалась малоизученной [166]. Оба полиморфа характеризуются низкой удельной поверхностью (11–16 м²/г) в гидратированном состоянии [187], однако термическая обработка при 200–300 °С приводит к их дегидратации с образованием тетраэдрических центров титана и значительному увеличению адсорбционной ёмкости по азоту [188].

Наиболее распространенный метод синтеза нановолокнистых фосфатов титана – гидротермальный синтез при температурах 160–250 °С с использованием тетрахлорида титана (TiCl_4) в растворах фосфорной кислоты [183]. Особый интерес представляет возможность выращивания нановолокнистых тонких плёнок фосфата титана на титановых подложках методом гидротермальной обработки в растворах фосфорной кислоты при 180 °С или 250 °С, а также при пониженной температуре (120 °С) в присутствии перекиси водорода в качестве катализатора [189–191].

Волокнистые полиморфы π -TiP и ρ -TiP также перспективны для создания биосовместимых материалов. Они могут использоваться как в качестве

костных имплантов, так и в виде покрытий имплантатов [192,193]. Формирование таких покрытий на титановых сплавах улучшает гидрофильность и шероховатость поверхности [194, 195].

Уникальность фосфатов титана заключается в их структурной гибкости и разнообразии морфологий. Слоистая структура обеспечивает высокую ионообменную ёмкость и протонную проводимость, что перспективно для применения в топливных элементах и сенсорах. Нановолокнистая морфология, в свою очередь, обеспечивает большую удельную поверхность, что важно для каталитических и сорбционных применений. Современные исследования сфокусированы на контроле размера и формы частиц через параметры синтеза, а также на функционализации поверхности для специализированных применений. Особый интерес представляет создание гибридных материалов на основе фосфатов титана с органическими и неорганическими компонентами для многокомпонентных каталитических систем и продвинутых функциональных материалов.

1.7 Иерархически структурированные фосфаты титана

В развитие исследований по созданию иерархических структур значительный вклад внесли работы по синтезу мезопористых фосфатов титана. В частности, одним из перспективных достижений стало получение новых цветкообразных микроструктур $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с использованием низкотемпературного метода, отличающегося доступностью и воспроизводимостью. В данном исследовании [196] не только детально охарактеризован процесс самосборки таких структур, но и предложено обоснованное объяснение механизма формирования их иерархической организации. Важным результатом упомянутой работы является демонстрация того, что полученные материалы обладают высоким значением удельной поверхности и, как следствие, исключительной адсорбционной способностью, что подтверждено высокой эффективностью удаления ионов свинца. Данные свойства подчеркивают значительный потенциал

применения подобных морфологически сложных фосфатов титана в качестве высокоэффективных сорбентов.

Важным направлением в разработке эффективных фотокатализаторов на основе фосфата титана является придание им контролируемой иерархической структуры. В данном контексте значительный интерес представляет работа, в которой методом простого гидротермального синтеза, без использования поверхностно-активных веществ, получены нано/микроиерархические структуры фосфата титана с уникальной трёхмерной цветкообразной морфологией. Ключевым преимуществом данного подхода является возможность управления формой частиц путём регулирования концентрации фосфорной кислоты. Синтезированный материал диаметром 2–3 мкм представляет собой структуру из многочисленных пористых и соединённых между собой пластинчатых элементов. Наиболее значимым результатом данного исследования стала демонстрация повышенной фотокаталитической активности полученного мезопористого цветкообразного фосфата титана в реакции фоторазложения воды с выделением водорода под облучением ксеноновой лампой в присутствии метанола в качестве донора электронов. Это первое свидетельство высокой фотокаталитической эффективности 3D-структурированного фосфата титана в данной реакции, что особенно ценно, поскольку фотокаталитические свойства данного класса материалов ранее практически не исследовались. Предложенный недорогой и воспроизводимый метод синтеза, позволяющий получать продукт в большом масштабе, открывает перспективы для создания эффективных и стабильных фотокаталитических систем на его основе. Данное направление представляется чрезвычайно перспективным для дальнейших исследований, в том числе для создания гетероструктур и изучения механизмов протекающих процессов [197].

В другом исследовании предложен универсальный одностадийный метод получения иерархически структурированного мезопористого фосфата титана с контролируемой формой частиц и различной кристаллической структурой.

Простое варьирование концентрации фосфорной кислоты позволяет кардинально изменять морфологию продукта от волокнистой до почти гексагональной. Наиболее значимым достижением данной работы стало обнаружение гексагональной морфологии с эффективными фотокаталитическими свойствами. Повышенная фотокаталитическая активность материала обусловлена совокупностью факторов: наличием большого количества гидроксильных групп, двумерной слоистой структурой, высокой удельной поверхностью и наличием обмениваемых протонов. Данное исследование вносит большой вклад в развитие методов направленного синтеза функциональных материалов с заданными свойствами [198].

1.8 Определение дальнейших перспектив развития иерархически структурированных фосфатов титана

Перспективы развития иерархически структурированных фосфатов титана связаны с совершенствованием методов их контролируемого синтеза. Разработка воспроизводимых подходов к созданию иерархических структур (таких как цветкообразные или гексагональные структуры) через варьирование параметров гидротермального синтеза, и направленной кристаллизации открывает возможности точной регулировки их функциональных характеристик. В частности, интересным представляется контроль иерархической структуры и морфологии, поскольку именно сочетание макропор для массопереноса и мезопор с высокой удельной поверхностью определяет эффективность материалов в каталитических процессах. Особый интерес представляет разработка материалов с повышенной протонной проводимостью и кислотных гетерогенных катализаторов. Также практически значимые применения включают электрокатализ и создание электрохимических сенсоров. Контролируемая морфология делает данные материалы особенно перспективными для решения задач устойчивой энергетики и защиты окружающей среды.

Анализ литературных данных свидетельствует, что при получении иерархически структурированных материалов необходимо соблюдать точный контроль фазового состава и текстурных характеристик, поскольку именно эти параметры определяют функциональные свойства данных материалов в каталитических процессах. Параллельно актуальной остается разработка устойчивых методов синтеза таких структур из доступных и экологически безопасных прекурсоров. В нашей работе мы поставили перед собой задачу направленного синтеза иерархически структурированных фосфатов титана с оптимальными характеристиками для потенциального применения в различных областях: катализ, электрокатализ, фотоаноды, протонные проводники и термостабилизирующие добавки. В задачи исследования вошла разработка методов контроля морфологии и кристаллической структуры, а также установление корреляции между этими параметрами и функциональными свойствами полученных материалов.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Используемые в работе реактивы

Все реактивы имели квалификацию не ниже «ХЧ» химически чистый и использовались без очистки:

- аммиак водный (NH_3 , 32% водный раствор), тионилхлорид (SOCl_2) и перекись водорода (H_2O_2 , 60%) (АО «ВЕКТОН»);
- DL-миндальная кислота ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, 100%) (Bingospa);
- фосфорная кислота (H_3PO_4 , 85%) (НеваРеактив);
- порошок титана ПТМ–1 (Ti);
- метилстеарат/ метиловый эфир стеариновой кислоты ($\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_2$) и диоктиладипинат/ 2-этилгексиловый эфира адипиновой кислоты ($((\text{CH}_2)_4(\text{COOC}_8\text{H}_{17})_2$) (Sigma-Aldrich, Merck KGaA);
- адипиновая кислота ($\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$) (Radici Group);
- бутанол ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$), хлороформ (CHCl_3), изо-бутанол ($((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH})$), октанол ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$), 1-гексанол ($\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{OH})$), изо-октанол ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}$), 2-бутоксигэтанол ($\text{BuOC}_2\text{H}_4\text{OH}$) (ООО «Рearус»);
- π -толуолсульфокислота ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$) («Компонент-Реагент»);
- гексацианоферрат (III) калия ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), гексацианоферрат (II) калия ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), хлорид калия (KCl) (НеваРеактив);
- угольный порошок (<45 μm), парафиновое масло (Sigma Aldrich);
- Elmatec clean A1 (Elma Schmidbauer GmbH);
- ацетонитрил (CH_3CN , 99,9%) (ООО «КРИОХРОМ»);
- этанол (абсолютный) ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (Sigma Aldrich);
- герметик Meltonix 1170-25 (Solaronix);
- WS-2 органический краситель [199];
- FTO-стекла (fluorine-doped tin oxide – стекло, покрытое тонким слоем оксида олова, легированного фтором) (толщина 3 мм, поверхностное сопротивление 8 Ом, Solaronix);

- поливинилхлорида (ПВХ С-7059М) (АО «Башкирская содовая компания «Каустик»);
- пластификатор диоктилфталат (ДОФ) (АО «Камтекс-Химпром»);
- трехосновой сульфат свинца (ТОСС) (Baerlocher GmbH);
- стеарат кальция («ХИМШТАБ»).

2.1.1 Синтез водорастворимого комплекса титана (ВКТ) с миндальной кислотой

0,41 г (8,5 ммоль) порошка титана, 40 мл раствора H_2O_2 (40 мас.%) и 5 мл раствора NH_3 (водн. 25 мас.%) смешивали в колбе Эрленмейера объемом 100 мл. Реакционную смесь перемешивали до полного растворения титана (от 1 до 1,5 часов), поддерживая температуру смеси в диапазоне от 5 до 10 °С. Светло-желтый раствор комплекса титана фильтровали, после чего добавляли раствор DL-миндальной кислоты (17 ммоль) в 2–3 мл воды. После добавления кислоты температуру в реакционной смеси поддерживали в диапазоне 15–20 °С еще 2–3 часа. Комплекс титана выделяли выпариванием воды при пониженном давлении при 30–40 °С.

2.1.2 Гидротермальный синтез фосфатов титана из водорастворимого комплекса титана с миндальной кислотой

Водорастворимый комплекс титана с DL-миндальной кислотой (1,66 ммоль), растворенный в 5 мл воды, помещали в стеклянный реактор объемом 50 мл, после чего к раствору добавляли соответствующее количество фосфорной кислоты. Полученный белый мутный раствор разбавляли водой до 20 мл, герметично закрывали реактор и нагревали при температуре от 120 до 180 °С. Начальное молярное соотношение титанового комплекса и фосфорной кислоты в реакторе обозначали как начальное соотношение $\text{Ti}:\text{P}$ и варьировали от 1:8 до 1:4. Для предотвращения постепенного охлаждения реактор мгновенно охлаждали в ледяной бане.

Полученный белый твердый осадок отделяли от раствора промывкой и центрифугированием (6000 об./мин).

2.1.3 Общая процедура изготовления и характеристики сенсibilизированных красителем фотовольтаических ячеек (СКФЯ)

Фотоаноды изготовлены из FTO-стекла, которое последовательно очищали в растворе «Elma tec clean A1» (водн., 2 г/л), деионизированной воде, ацетоне, абсолютном этаноле с ультразвуковой обработкой в течение 15 минут каждый. Стекла помещали в источник ультразвукового излучения на 30 минут. Для нанесения блокирующего слоя на образец FTO стекло погружали в водный раствор TiCl_4 (40 мМ) при температуре 80 °С на 30 минут с последующей промывкой деионизированной водой и абсолютным этанолом. Слой TiO_2 спекали в печи при температуре 500 °С в течение 30 минут.

Высококонцентрированная суспензия микросферического фосфата титана в терпинеоле нанесена методом трафаретной печати на FTO в один слой с последующим 10-минутным нагревом на плитке при 120 °С. Фотоаноды спекали в программируемой печи при заданных температурах 325, 375, 450 и 500 °С в течение 5, 5, 15 и 15 минут с временем нагрева 10 минут. Затем электроды погружали в водный раствор TiCl_4 (40 мМ) при 80 °С на 30 минут и после промывки деионизированной водой и абсолютным этанолом отжигали при 500 °С в печи в течение 30 минут.

Противоэлектроды изготовлены из FTO-стекла. Отверстия в электродах со стороны FTO просверлены алмазным сверлом; эту процедуру проводили под водой. Затем стеклянные пластины очищали с использованием «Elma tec clean A1» (водн., 2 г/л), деионизированной воды и абсолютного этанола в ультразвуковой ванне в течение 15 минут каждая. Электроды платинированы методом рагельной обработки Platisol T/SP и спечены при 500 °С в течение 30 минут в печи.

Фотоаноды снова нагрели до 80–100 °С и погрузили в толуольный раствор WS-2 (3 мМ) на ночь. Солнечные элементы собраны путем соединения двух электродов вместе с использованием герметика Meltonix 1170-25 и нагрева до 120 °С, прилагая равномерное давление. Электролит заполняли, отверстие герметизировали герметиком Meltonix и покровным стеклом. В качестве электролита использовали иодид бутилметилимидазолия (0,60 М), I₂ (0,05 М), иодид лития (0,05 М), тиоцианат гуанидиния (0,1 М) и трет-бутилпиридин (0,50 М), растворенные в ацетонитриле.

Специфические характеристики СКФЯ измеряли на приборе Keithley 2400 с использованием солнечного имитатора Sciencetech Sci-Sun150 с фильтром AM 1,5G, откалиброванным до 100 мВт/см² на калиброванной референсной ячейки Sciencetech SCI-REF-Q.

2.1.4 Изготовление образцов пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ/PVC)

Образцы ПВХ перемешивали с необходимым количеством термостабилизатора в течение 7-10 минут круговыми движениями. Затем добавляли пластификатор. При этом смесь нагревали на водяной бане до 60-70 °С для улучшения диспергирования. ПВХ композицию помещали в вакуумный шкаф и выдерживали при -0.8 бар, 70 °С в течение 15 мин для удаления воздуха. Затем смесь помещали в контейнер и выдерживали в течение 24 часов при 25 °С для полной гомогенизации системы.

Исследования синергетических эффектов при совместном использовании с другими стабилизаторами получены ПВХ композиции следующего состава, масс. ч.: ПВХ С-7059М – 100; пластификатор ДОФ (диоктилфталат) –100; трехосновной сульфат свинца – 4, стеарат кальция – 1, наполнитель на основе фосфата титана – 1.

2.1.5 Общая процедура этерификации адипиновой кислоты

Для тионилирования фосфата титана навеску прокаленного фосфата титана помещали в колбу с магнитным якорем, после чего добавляли рассчитанное из необходимой концентрации количество хлороформа и тионила хлористого. После добавления реагентов содержимое перемешивали под обратным холодильником заданное время. По завершении реакции смесь количественно переносили в центрифужные пробирки и центрифугировали (6000 об./мин.), после чего промывали хлороформом и снова центрифугировали. После завершения обработки образцы сушили при 60 °С под вакуумом в течение 18 часов.

Определение содержания хлоридов. 20 мг образца обрабатывали ультразвуком в течение 5 мин в 1 мл деионизированной воды, разбавляли деионизированной водой до объема 30 мл и титровали потенциометрически раствором AgNO_3 (0,01 моль/л) с использованием хлор-селективного электрода.

Определение максимальной концентрации кислоты (МКК). 20 мг катализатора диспергировали 3 мин в ультразвуковой ванне в 1 мл ацетонитрила. Доводили аликвоту до 30 мл ацетонитрилом и титровали раствором *n*-бутиламина в ацетонитриле используя рН-электрод для неводных сред.

Методика проведения этерификации адипиновой кислоты (Схема 2.1). Начальные эксперименты по этерификации проводили в следующих условиях: в виалу на 4 мл помещали 146 мг (1 ммоль) адипиновой кислоты, 635 мкл (4 ммоль) октанола и 14,6 мг катализатора (10 масс.% кислоты). Реакционные смеси нагревали до заданной температуры, после чего охлаждали до комнатной температуры и анализировали методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Количественный анализ продукта и исходных компонентов проводил на основе калибровочных кривых, построенных с использованием внутреннего стандарта (метилстеарата). Эксперименты проводили в 2-х параллелях.

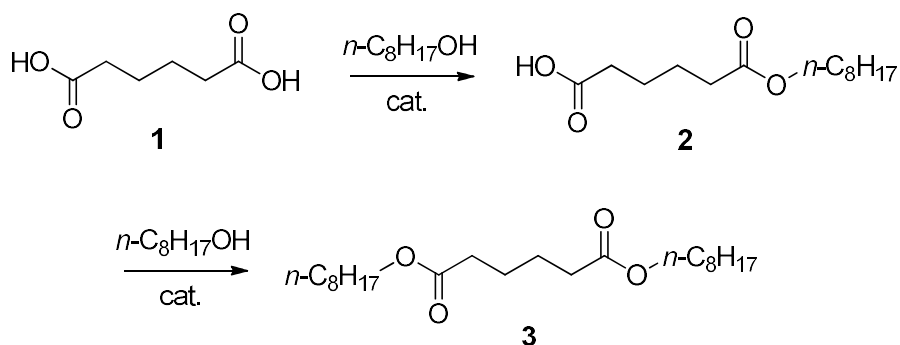


Схема 2.1 – Каталитическая этерификация адипиновой кислоты октанолом

Потенциометрическое определение конверсии адипиновой кислоты. Реакционная смесь количественно перенесена в мерную пробирку и доведена до 5 мл метанолом. Катализатор отделяли центрифугированием, после чего отбирали аликвоту в 1 мл, которую разбавляли до 30 мл и титровали потенциометрически, используя раствор КОН (0,1 моль/л) в изопропиловом спирте в присутствии рН-электрода для неводных сред. Степень конверсии адипиновой кислоты рассчитывали по формуле:

$$ACD, \% = \frac{2-n \times 10^3}{2} \times 100\%, \quad (1)$$

где 2 – исходное количество карбоксильных групп (ммоль),

$$n \times 10^3, \text{ ммоль} = 5 \times C(\text{KOH}) \times f \times V(\text{KOH})_{\text{экв}}, \quad (2)$$

где, 5 – объем пробы (мл), $C(\text{KOH})$ – концентрация титранта (моль/л), $V(\text{KOH})_{\text{экв}}$ – объем раствора КОН в точке эквивалентности (мл), $f = 0,769$ – поправочный коэффициент, определенный при титровании 0,1 моль/л водного раствора гидрофталата калия.

2.1.6 Изготовление немодифицированного/модифицированного угольно-пастового электрода

Немодифицированный угольно-пастовый электрод (УПЭ) готовили путем смешивания 80% по весу углеродного порошка и 20% парафинового масла в растворе. Через 30 мин. смешивания получали однородную углеродную пасту (УП). Модифицированные электроды готовили путем добавления определенного количества синтезированных материалов к немодифицированной углеродной пасте. Проценты рассчитаны как часть только графитового порошка, в то время как процент масла всегда был постоянным и составлял 20%. После гомогенизации смеси тефлоновый корпус заполняли углеродной пастой, а поверхность электрода очищали бумагой.

2.2 Исследование морфологии фосфатов титана методом электронной микроскопии

Элементный анализ и морфологию образцов изучали с использованием электронного микроскопа Jeol JSM 7001F, оснащенного энергодисперсионным спектрометром Oxford X-max 80. Ускоряющее напряжение электронной пушки устанавливали на уровне 20 кВ, необходимом для количественного анализа методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Для предотвращения накопления заряда образцы напыляли в вакууме золотом толщиной от 3 нм до 15 нм при помощи магнетронного напылителя.

2.3 Порошковый рентгеновский фазовый анализ (РФА) фосфатов титана

Фазовый состав и кристаллическую структуру образцов изучали на порошковом дифрактометре Rigaku Ultima IV. Съёмку проводили в диапазоне углов 2Θ от 5° до 90° со скоростью записи $5^\circ/\text{мин}$. В исследовании использовали излучение медной трубки $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) при ускоряющем напряжении 40 кВ.

2.4 Исследование элементного состава фосфатов титана методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой

Элементный состав образцов анализировали методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) с использованием спектрометра Perkin Elmer ORAS OPTIMA 7300 DV для определения концентрации титана и фосфора с использованием спектральных линий 336,121 нм (Ti) и 213,617 нм (P). Перед анализом твердые образцы растворяли в 5 мл 35% перекиси водорода (H_2O_2) при постепенном нагревании от комн. до 100–180 °С, избегая бурного кипения. После полного растворения добавляли 5 мл концентрированной серной кислоты (H_2SO_4) и нагревали смесь при 200 °С до обесцвечивания. Затем температуру повышали до 350 °С и раствор выпаривали до появления густых паров H_2SO_4 . После охлаждения остаток растворяли в воде и доводили объем до метки в мерной колбе емкостью 50 мл.

2.5 Термоаналитические исследования фосфатов титана

Потерю массы и тепловые эффекты оценивали с использованием синхронного термического анализатора (ТГ/ДСК) NETZSCH STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия). Термический анализ образцов осуществляли в интервале температур комн. – 1000 °С в среде воздуха, продуваемого со скоростью 40 мл/мин при скорости нагрева 5 К/мин. в корундовых микротиглях (85 мкл). Масса образцов составляла около 10 мг (зависимости строили по относительному изменению массы в %). Реагенты взвешивали на весах Sartorius серии CPA 5-го знака точности (0,01 мг).

Определение термической стабильности полимерных композиций на основе поливинилхлорида осуществляли методом ТГ с использованием синхронного термического анализатора Netzsch STA 449 F1 Jupiter.

Термический анализ образцов ПВХ с термостабилизатором осуществляли в интервале температур комн. – 600 °С в среде воздуха, продуваемого со

скоростью 40 мл/мин при скорости нагрева 10 К/мин. Масса образца, взятого для измерений, составляла 5–15 мг. Для исследования использовали микротигли (55 мкл) из сплава Pt/Rh (80/20). По полученным термоаналитическим кривым для оценки термостабильности образцов определяли следующие характеристики:

T_s , °C – температура начала снижения массы образца при нагреве,

$T_{\max}$ ДТГ, °C – температура, соответствующая первому максимуму на дифференциальной термогравиметрической кривой, т.е. максимальной скорости разложения продукта (первый пик на кривой ДТГ).

2.6 Электрохимические исследования фосфатов титана методами: циклической вольтамперометрии (ЦВА), спектроскопии электрохимического импеданса (ЭИС), квадратно-волновой вольтамперометрии (КВВА)

Электрохимические исследования проводили на бипотенциостате CH Instruments (CHInstrumentns, Остин, Техас, США), модель 760 b. Программное обеспечение для вольтамперометрии CHI (версия 2.03, CHInstrumentns). Использовали трехэлектродную ячейку (общий объем 10 мл), где в качестве рабочего электрода использовали немодифицированный или модифицированный УПЭ, Ag/AgCl – в качестве электрода сравнения и платиновую проволоку как вспомогательный электрод. Для характеристики электрода в качестве тестового раствора использовали 5 mM раствор $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ (1:1) в 0,1 М KCl. В качестве фонового раствора использовал универсальный буферный раствор Бриттона-Робинсона (БР). Электрохимическую импедансную спектроскопию (ЭИС) исследовали в диапазоне частот от 10 мГц до 10 кГц. Циклическую вольтамперометрию (ЦВА) исследовали в диапазоне потенциалов от –0,5 В до 1,0 В со скоростью развертки 50 мВ/с. Для разработки аналитических процедур использовали квадратно-волновую вольтамперометрию (КВВА).

2.7 Изучение структурных характеристик фосфатов титана методом ИК спектроскопии

ИК спектры получали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S (в таблетках с KBr) в режиме пропускания.

2.8 Исследование удельной поверхности и пористости фосфатов титана методом низкотемпературной адсорбции азота

Удельную поверхность фосфатов титана определяли на анализаторе удельной поверхности и пористости дисперсных материалов ASAP-2020 методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К по методу Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ):

$$\frac{P}{v_a(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{(C-1)P}{v_m C P_0}, \quad (3)$$

где v_a – число молей, адсорбированных на грамм адсорбента при давлении газа P , v_m – ёмкость монослоя поверхности, P_0 – давление насыщения и C – константа БЭТ, являющаяся функцией теплоты адсорбции.

Объём пор и распределение пор по размерам рассчитывали по методу Барретта-Джойнера-Халенды (БДХ):

$$r_{pore} = r_k + t, \quad (4)$$

где r_{pore} – радиус пор, r_k – радиус Кельвина, t – толщина адсорбированной на стенке поры пленки.

Все полученные образцы перед съёмкой дегазировали под вакуумом при 200 °С в течение 2 ч.

2.9 Исследование анализа продуктов реакции этерификации методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС)

Количественный и качественный анализ продуктов реакции проводили на газовом хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra, оснащенного колонкой GsBP-1MS, работающей при ионизации 70 эВ в режиме сбора данных FASST (Fast automated Scan/SIM mode).

2.10 Исследование протонной проводимости

Для исследования электропроводности около 0,1 г образца растирали в агатовой ступке с безводным гексаном. Затем полученную массу помещали в стальную форму и прессовали до давления 25 бар. Противоположные поверхности спеченных дисков (диаметр 0,7 см, толщина 0,2 см) покрывали порошком платины. Измерение электропроводности проводили с помощью импедансметра Z-1000 «Ellins» в диапазоне частот 1 Гц–1 МГц с амплитудой тестового сигнала 250 мВ в диапазоне температур 100–300 °С.

2.11 Исследования ЯМР ^{31}P

Измерения ЯМР ^{31}P проводили на спектрометре Agilent 400WB (9,4 Тл, ларморовская частота ^{31}P 161,94 МГц) с вращением под магическим углом (MAS) на частоте 10 кГц с использованием ротора из циркония диаметром 4 мм. Длительность импульса составляла 2,5 с, а время задержки – 60 с. Спектры ^{31}P были нормированы к H_3PO_4 , использованной в качестве внутреннего стандарта. Точные интенсивности вкладов в каждый спектр были получены путем аппроксимации форм резонансных линий комбинацией гауссовых и лоренцевских линий с помощью программы DMFIT.

Основные исследования выполнили при помощи оборудования кафедры экологии и химической технологии и НОЦ «Нанотехнологии» Южно-Уральского государственного университета.

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

3.1 Морфотипы фосфата титана

Большинство публикаций о синтезе фосфатов титана основаны на использовании чувствительных к влаге, летучих и токсичных производных титана, таких как тетрахлорид титана [200–204], тетраизопропоксид титана [205–207] или тетрабутоксид титана [5, 196]. Фосфатирование титана проводят фосфорной кислотой или водорастворимыми фосфатными солями. В данном исследовании работа сделан упор на разработки группы Какихана [208,209] по синтезу водорастворимых комплексов Ti и использование их для получения прекурсоров диоксида титана. Такой подход подразумевает растворение металлического Ti в перекиси водорода с последующей стабилизацией его растворенной формы органическими кислотами. Некоторые из комплексов выкристаллизованы и охарактеризованы методом монокристалльной рентгеновской дифракции [210]. Полученные комплексы представляют собой нелетучие твердые вещества, которые стабильны в течение длительного времени и могут быть повторно растворены и восстановлены выпариванием из воды без потери состава. Стабилизированный комплекс титана с DL-миндальной кислотой использован для гидротермальной обработки в присутствии фосфорной кислоты для получения фосфата титана.

Данные комплексы являются стабильной и безопасной альтернативой высокореакционным и токсичным прекурсорам оксида титана, таким как хлорид, оксисульфат и алкоголяты титана. При реакции с фосфорной кислотой (ФК) в гидротермальных условиях они образуют однородные микроструктуры с уникальной морфологией [211–213]. Для изучения влияния условий реакции на морфологию выбрана наиболее простая морфология – микросферическая. Полученные микросферы правильной формы имеют узкое распределение по размерам и представляют собой

сферически-центрированные агрегаты хорошо дифференцированных микрочешуек.

Учитывая высокую практическую значимость фосфатов титана с добавленной иерархической структурой, актуальной научной задачей является детальное изучение эволюции их роста. Основные пути эволюции микросфер фосфата титана изучены варьированием основных параметров гидротермального синтеза: времени, температуры и соотношением основных компонентов реакции.

Варьируя время гидротермальной обработки в стандартных условиях (температура 180 °C, начальное соотношение $Ti:P=1:6$) водорастворимого комплекса титана с фосфорной кислотой, формируются продукты реакции трёх основных морфотипов: аморфный осадок без структурных особенностей (TiP), микросферы (TiP_MS) и микростержни (TiP_R) (Рисунок 3.1). TiP представляет собой аморфный фосфат титана, который выпадает в осадок при коротких временах обработки, при молярном избытке фосфорной кислоты к титану не меньше четырех. При более низком содержании фосфорной кислоты продукт (осадок) не образуется. TiP_MS получают в широком диапазоне концентраций фосфорной кислоты и температур, давая однородные сферы с узким распределением по размерам. TiP_R представляет собой удлиненные микростержни, которые получают в результате длительной гидротермальной обработки (48 ч и более). Длительное время обработки обеспечивает трансформацию метастабильных микросфер в термодинамически стабильную и менее сложную морфологию. В диапазоне 2–4 ч наблюдали образование смеси частиц TiP и TiP_MS , а в диапазоне 24–48 ч наблюдали смесь частиц TiP_MS и TiP_R , но никогда – в виде смеси частиц TiP и TiP_R . Таким образом, эволюция фосфата титана отражает переход от аморфного состояния через микросферы к стабильной кристаллической фазе в виде микростержней.

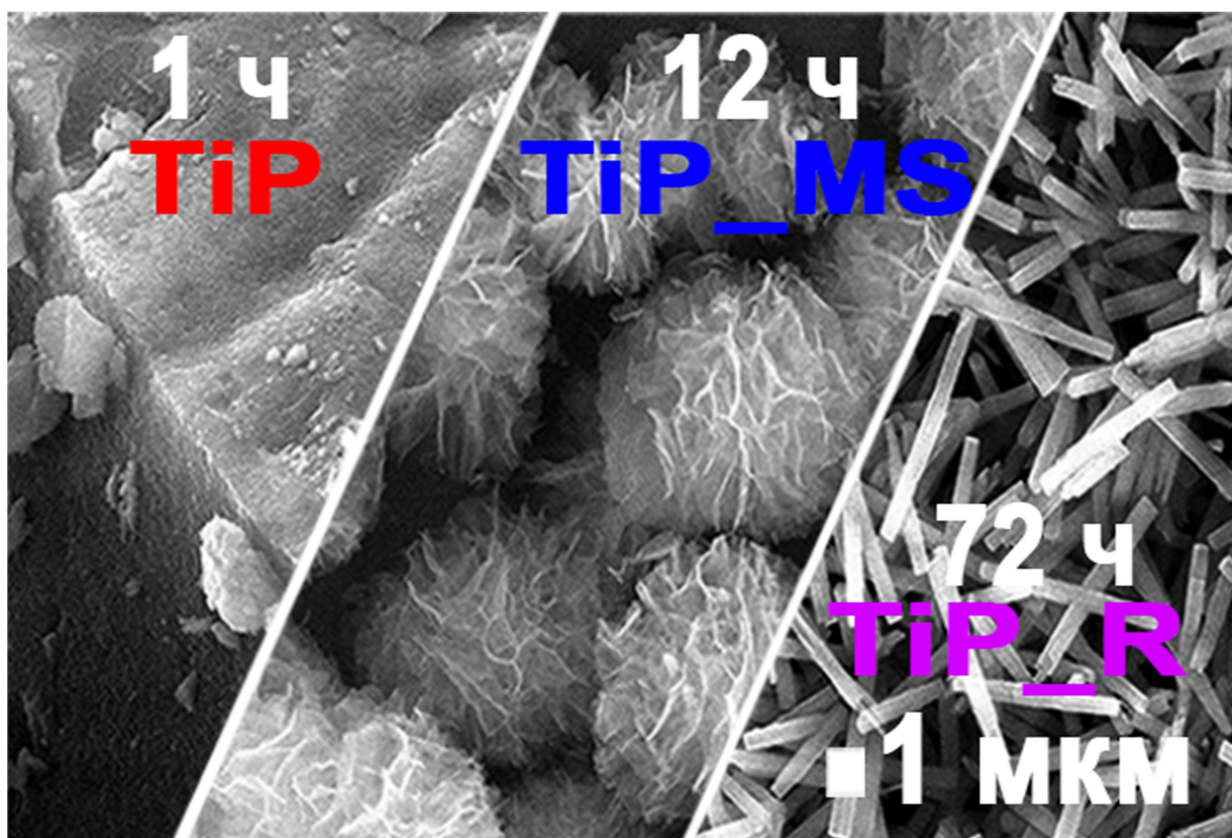


Рисунок 3.1 – Три основных морфотипа фосфата титана, полученные в результате гидротермального синтеза

Микрофотографии образцов, полученных в течение первых двух часов синтеза фосфата титана в относительно мягких условиях (начальное соотношение $\text{Ti:P}=1:6$, температура $160\text{ }^{\circ}\text{C}$), выявили постепенную трансформацию морфотипа TiP в TiP_MS : сферы растут с развитой иерархической структурой с самого начала, без стадии агрегации составляющих их чешуек. Аморфная масса фосфата титана, наблюдаемая на первых снимках (Рисунок 3.2), по-видимому, представляет собой осажденный золь наночастиц, из которого в течение первых двух часов формируются микросферы. При более высокой температуре и большем содержании фосфорной кислоты рост сфер происходил быстрее, что не позволяло зафиксировать этапы эволюции. При меньшем содержании фосфорной кислоты осадок не образовывался. Движущая сила формирования иерархии из аморфного геля остаётся неясной.

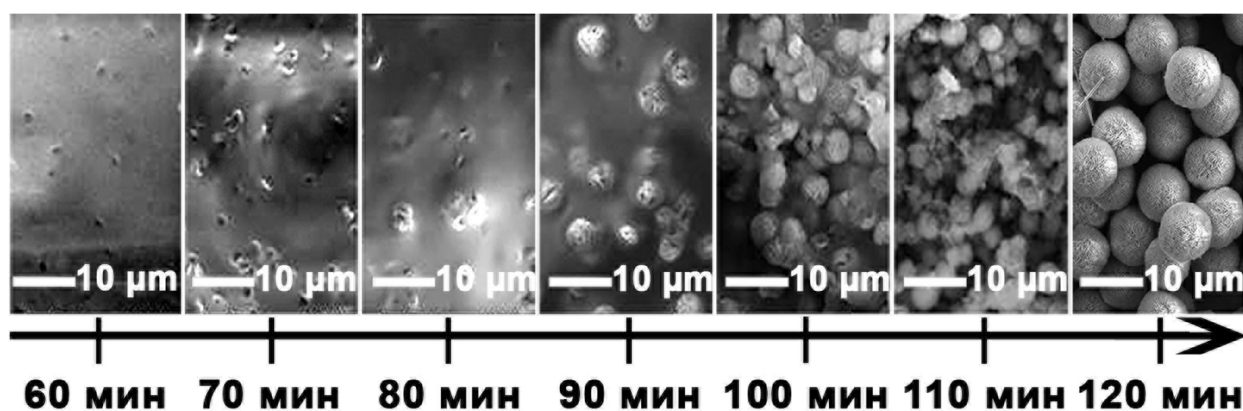


Рисунок 3.2 – Формирование микросфер фосфата титана в течение 2 ч

Иерархически структурированный микросферический фосфат титана получен гидротермальным способом из комплекса титана с DL-миндальной кислотой в присутствии фосфорной кислоты (с начальным соотношением $Ti:P=1:6$, временем выдержки 24 ч. и температуре 180 °C) СЭМ-микрофотографии полученного образца представляют собой микроструктуры с морфологией «микроцветов» (Рисунок 3.3б). Они отличаются высокой однородностью, низкой долей примесей, незначительной агрегацией частиц. СЭМ-микрофотографии и распределение элементов микросфер на ЭДС свидетельствуют о том, что составляющие элементы – Ti, P и O, равномерно распределены по всей поверхности микросфер (Рисунок 3.3б). Сферическая структура фосфата титана сложна и имеет иерархию, основанную на наночешуйках, в виде микроцветка. Наблюдаемая картина соответствует иерархическим структурам фосфатов титана, описанным ранее в литературе, где полусферы состоят из чешуек. Сферы имеют узкое распределение по размерам и не агрегированы. Исследования на просвечивающем электронном микроскопе подтверждают сложную природу микросфер, состоящих из пластин и чешуек (Рисунок 3.3а), что также совпадает с изображениями, полученными на просвечивающем электронном микроскопе, описанными ранее в литературе [191, 196]. ПЭМ-микрофотографии чешуек не выявили отчётливой кристаллической фазы: все они были аморфными.

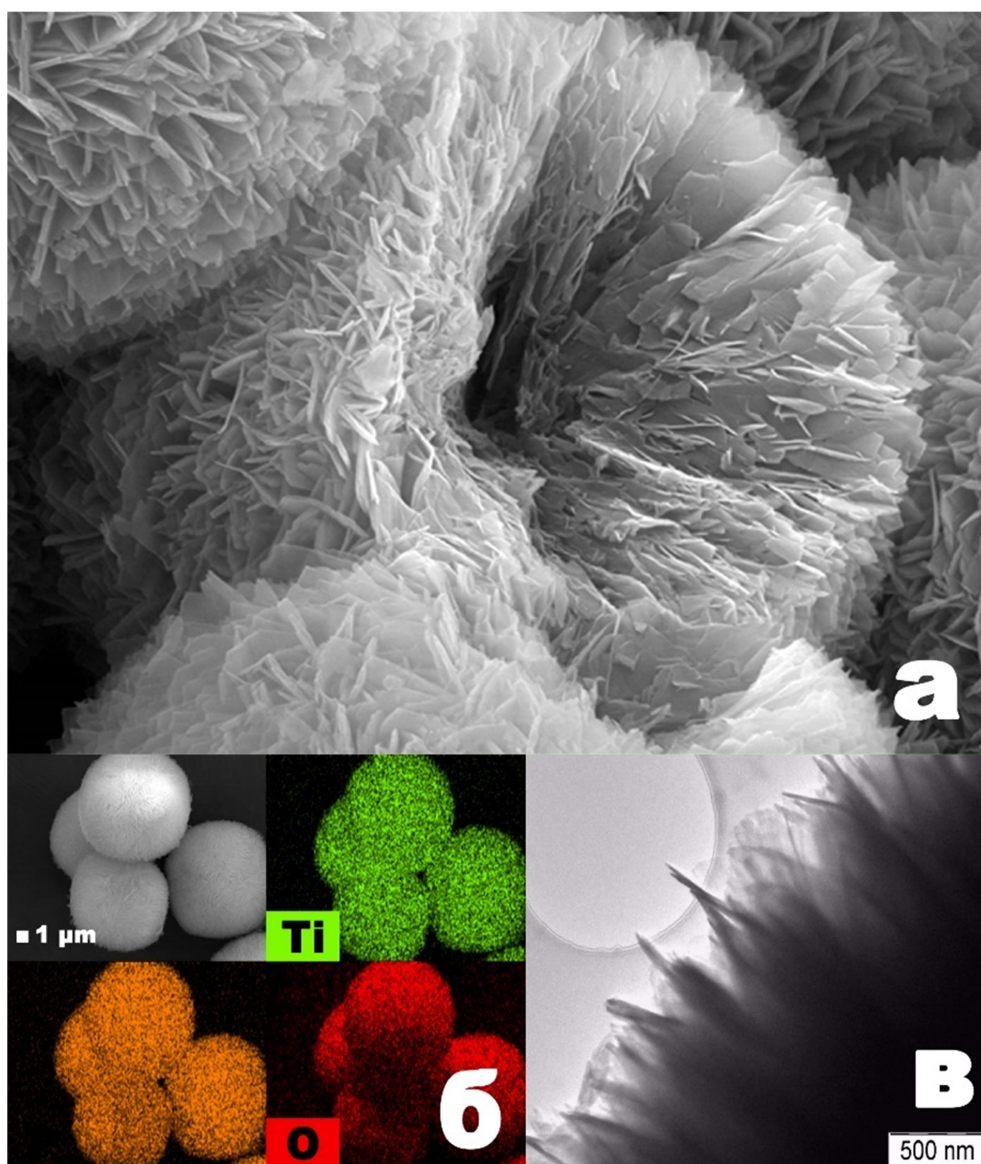


Рисунок 3.3 – (а) Разрушенная микросфера, (б) микрофотография СЭМ с ЭДС картированием и (в) микрофотография ПЭМ для TiP_MS

Переход из аморфного состояния через метастабильные микросферы в стабильную микростержневую форму особенно очевиден из данных порошковой рентгеновской дифрактометрии, которая показывает увеличение кристалличности с течением времени. Дифрактометрические исследования (Рисунок 3.4) показали, что состав иерархических структур во многом зависит от времени реакции. TiP_MS состоит в основном из $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (карта ICSD №: 00-044-0528 – гидрат гидрофосфат титана) и небольшой доли $\text{Ti}_6\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PO}_4)_7 \cdot (\text{H}_3\text{O})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (карта ICSD 00-089-6531 – гидрат оксида гидрофосфата титана). Более длительное время синтеза

переводит большую часть вещества в фазу $\text{Ti}_6\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PO}_4)_7 \cdot (\text{H}_3\text{O})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [196, 213, 214].

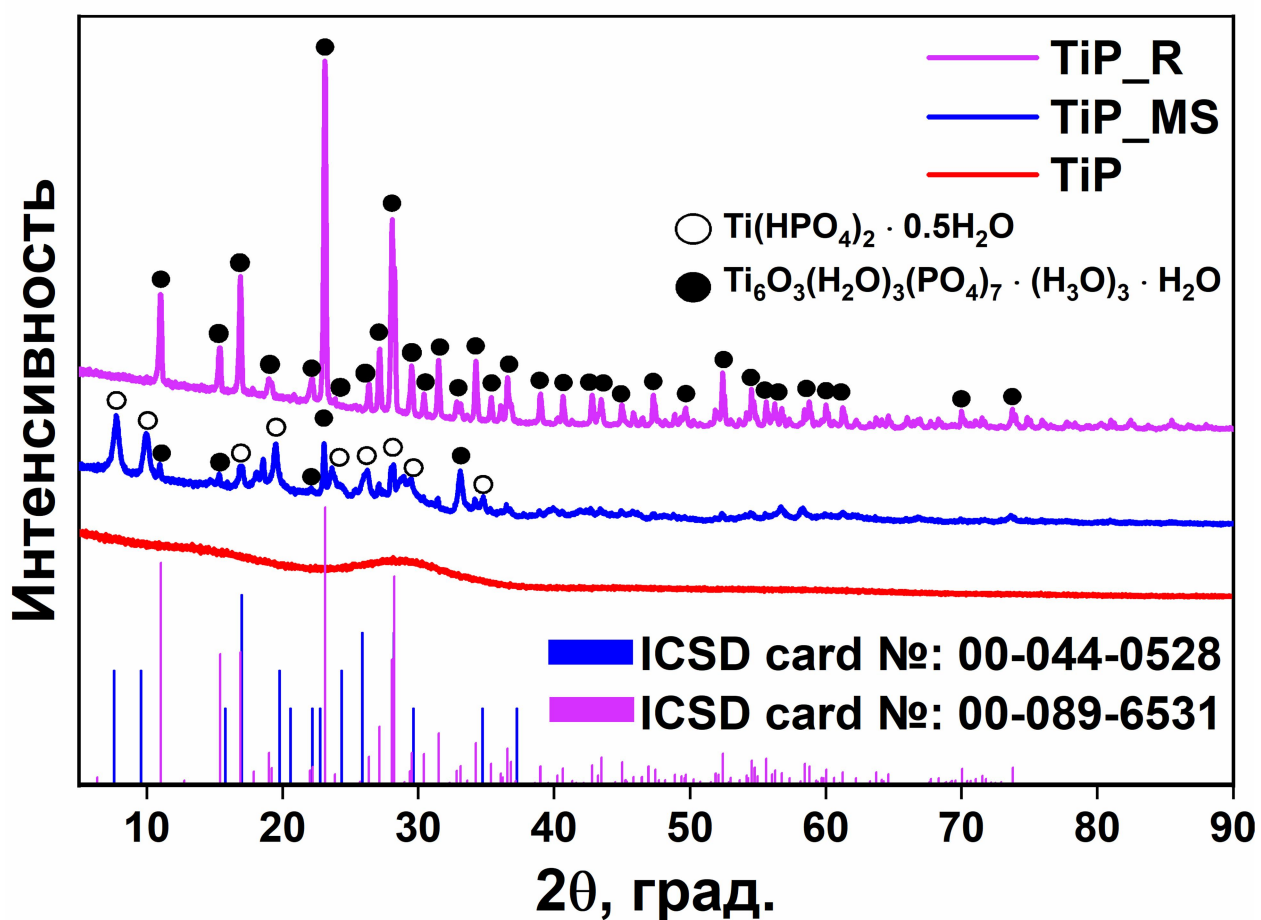


Рисунок 3.4 – Рентгенограммы трех основных морфотипов TiP

Сравнение ИК-спектров различных морфотипов фосфата титана (Рисунок 3.5) не выявило существенных различий между образцами. Наличие широкой полосы поглощения в районе $3462\text{--}3139\text{ см}^{-1}$ указывает на валентные колебания связей О–Н в гидроксильных группах ($-\text{Ti}-\text{OH}$, $-\text{P}-\text{OH}$) и/или молекулах адсорбированной воды [216–218]. Различия в форме и интенсивности этой полосы между разными морфотипами говорит о разной степени гидратации или количестве поверхностных ОН-групп. Полосы при $\sim 1165\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания Р–О в Р–О–Р или связи Р=О) и особенно интенсивный пик при $\sim 983\text{ см}^{-1}$ (характерное валентное колебание связи Р=О в фосфатных группах) однозначно подтверждают доминирующее

присутствие фосфатных анионов (PO_4^{3-} или их конденсированных форм). Полосы в области $635\text{--}464\text{ см}^{-1}$ (валентные Ti-O-Ti колебания и/или Ti-O-P связей, а также деформационные колебания O-P-O) характерны для структур, содержащих титан-кислородные октаэдры, связанных с фосфатными тетраэдрами [219–221]. Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что химический состав и атомная структура (функциональные группы и типы химических связей) различных морфотипов идентичны. Что является доказательством полиморфизма полученного фосфата титана.

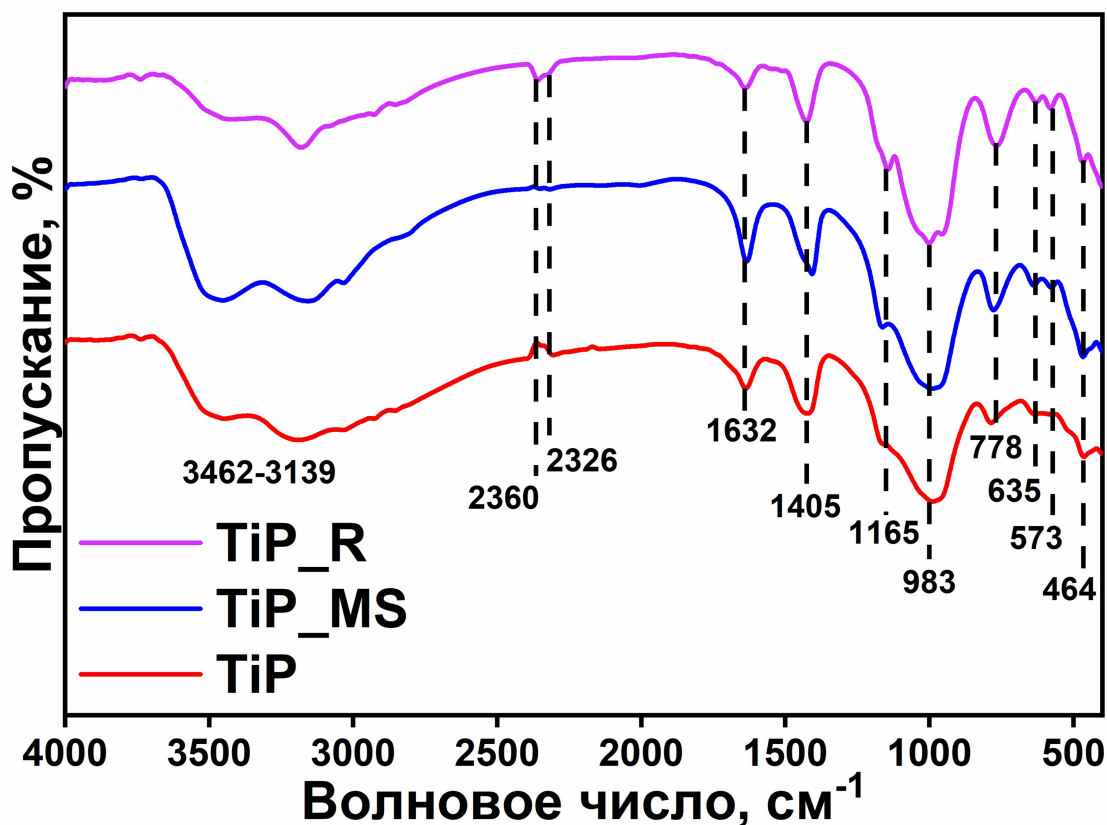


Рисунок 3.5 – ИК-спектры различных морфотипов TiP

3.2 Исследование эволюции микросфер фосфата титана

Для исследования эволюции микросфер фосфата титана в гидротермальных условиях варьировали основные параметры синтеза: время выдержки (4–72 ч), температура синтеза ($120\text{--}180\text{ °C}$ с шагом в 20 °C) и начального соотношения Ti:P (1:4–1:8). Анализ размера частиц проводил на

основе микрофотографий СЭМ. Количество измеренных микросфер в каждом исследуемом образце составило не менее 100 штук (Рисунок 3.6). Это позволило получить достоверные значения среднего размера частиц и вычислить дисперсию для количественной оценки однородности микросфер.

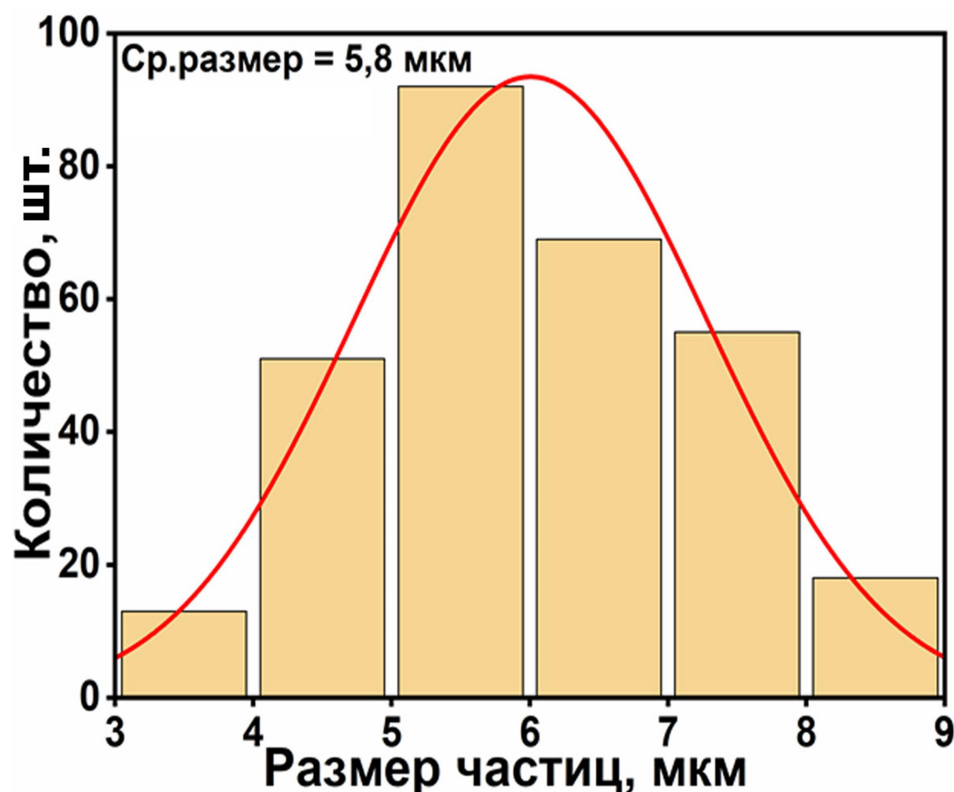


Рисунок 3.6 – Распределение по размерам и соответствующая кривая нормального распределения для микросфер, полученных при начальном соотношении Ti:P=1:7, температуре 140°C и времени выдержки 4 ч

На Рисунок 3.7а-г показана динамика роста микросфер в течение первых 24 ч при температуре 140 °C и начальном соотношении Ti:P 1:5. Исходя из общей идеи роста микрочастиц как процесса, направленного на снижение общей поверхностной энергии, рост микросфер сопровождается растворением более мелких сфер с образованием более крупных, в соответствии с механизмом растворения и переосаждения (созревание Оствальда). Этот аргумент подтверждает стабильный выход осадка, независимо от времени синтеза (Рисунок 3.7д). Вторым аргументом в пользу механизма растворения/переосаждения является геометрическая симметрия

микрочастиц, которую обеспечивают равномерным внешним градиентом компонентов фосфата титана.

Еще одним важным наблюдением является отсутствие сфер размером менее 3 мкм во всех экспериментах при продолжительности более 2 ч. Это свидетельствует о высокой скорости их растворения, и в исследованных условиях при достижении минимального размера они, по-видимому, мгновенно растворялись. Это наблюдение свидетельствует об активном ионном обмене в растворе во всем диапазоне исследованных времен обработки (Рисунок 3.7а-г).

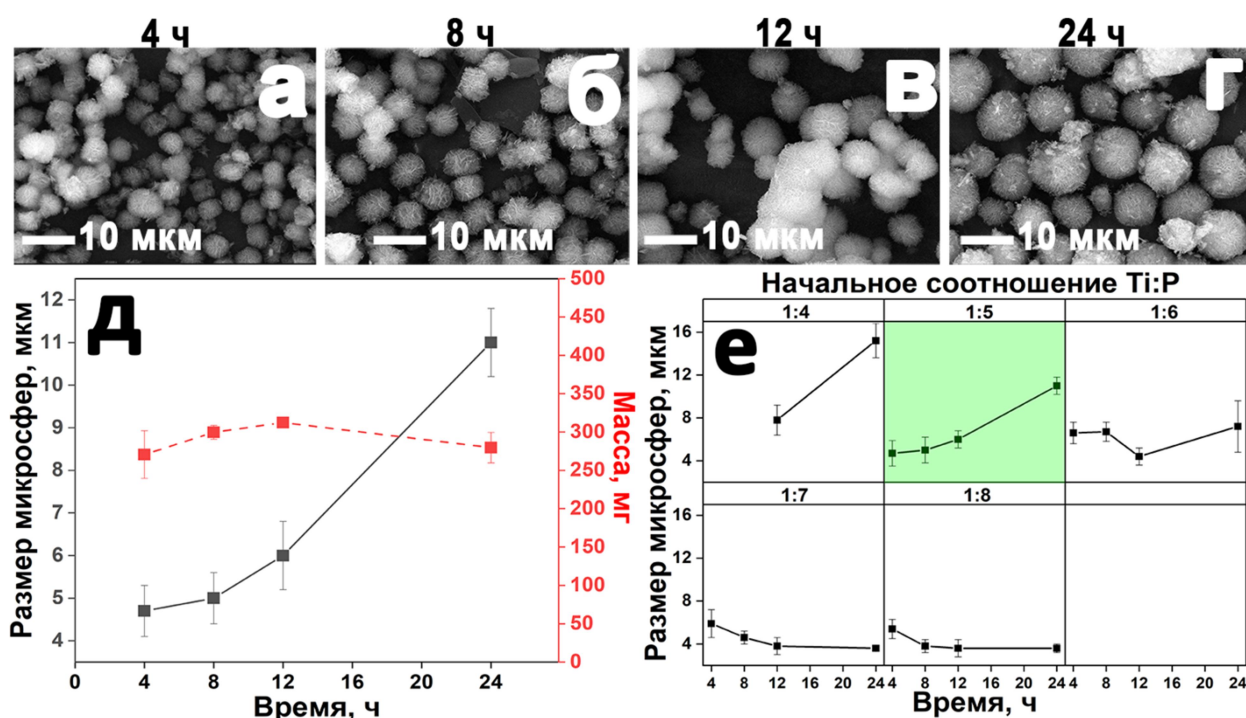


Рисунок 3.7 – (а-г) СЭМ-микрофотографии микросфер TiP, синтезированных при различной длительности синтеза, (д) соответствующий размер и выход (исходное соотношение Ti:P 1:5, 140 °C), (е) размер микросфер TiP в зависимости от длительности синтеза при различных исходных соотношениях Ti:P (140 °C)

Влияние фосфорной кислоты на изменение размера микросфер представлено графиками на Рисунок 3.7е. Во-первых, при исходном

соотношении $Ti:P$ в смеси выше 1:3 микросферы не образовывались. При начальном исходном соотношении $Ti:P$ от 1:4 до 1:6 наблюдают прямую зависимость размера микросфер от времени, в соответствии с классической концепцией роста кристаллов, обсуждавшейся выше. При более высоких концентрациях фосфорной кислоты гидротермальный процесс приводит к образованию сфер меньшего размера. По-видимому, высокая концентрация фосфатов способствует увеличению числа центров роста сфер, а также, препятствует растворению фосфатной фазы, необходимой для созревания более крупных микросфер.

Постепенное снижение среднего размера микросфер с течением времени с 6 до 4 мкм при высоком содержании фосфорной кислоты (начальное соотношение $Ti:P < 1:6$), требует отдельного обсуждения. Вероятнее всего, в процессе растворения и пересадения движущей силой является снижение общей поверхностной энергии. Это может быть достигнуто за счёт существенной деградации морфологии, а точнее, её примитивизации: вместо множества составляющих чешуек образуются редкие, крупные и изолированные чешуйки с соответствующим уменьшением общей площади поверхности (Рисунок 3.8а, б). Таким образом, высокая концентрация фосфатов в растворе приводит к упрощению иерархической структуры.

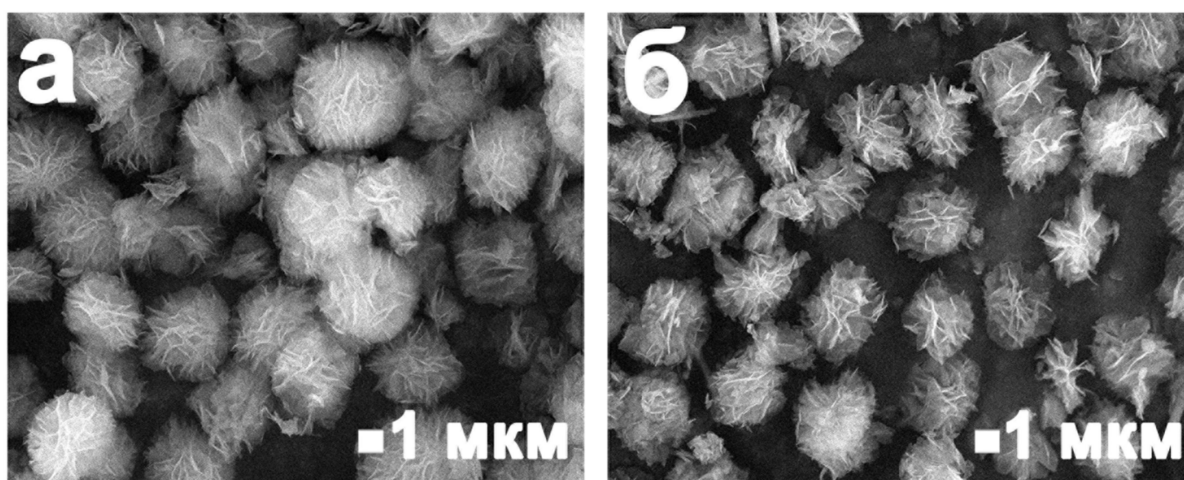


Рисунок 3.8 – СЭМ-микрофотографии для микросфер TiP , полученных при исходном соотношении $Ti:P$ 1:8 при 140 °C через 4(а) и 24(б) ч

Исследование влияния температуры на размер микросфер выявило рост размера микросфер по мере нагрева смеси, свидетельствующий об увеличении скорости созревания Оствальда. (Рисунок 3.9а-г) Однако, по мере увеличения содержания фосфорной кислоты (начальное соотношение $Ti:P < 1:6$) кривая динамики размера микросфер демонстрирует излом, образуя максимум при температуре 160 °С (начальное соотношение $Ti:P 1:7$). Два ранее упомянутых фактора приводят к уменьшению размера микросфер при большем содержании фосфорной кислоты. Во-первых, более высокая концентрация фосфорной кислоты увеличивает количество центров роста, что приводит к меньшему размеру сфер (Рисунок 3.9д, е). Во-вторых, высокая концентрация фосфорной кислоты при высокой температуре блокирует процесс растворения фосфата титана и созревания по Оствальду, соответственно.

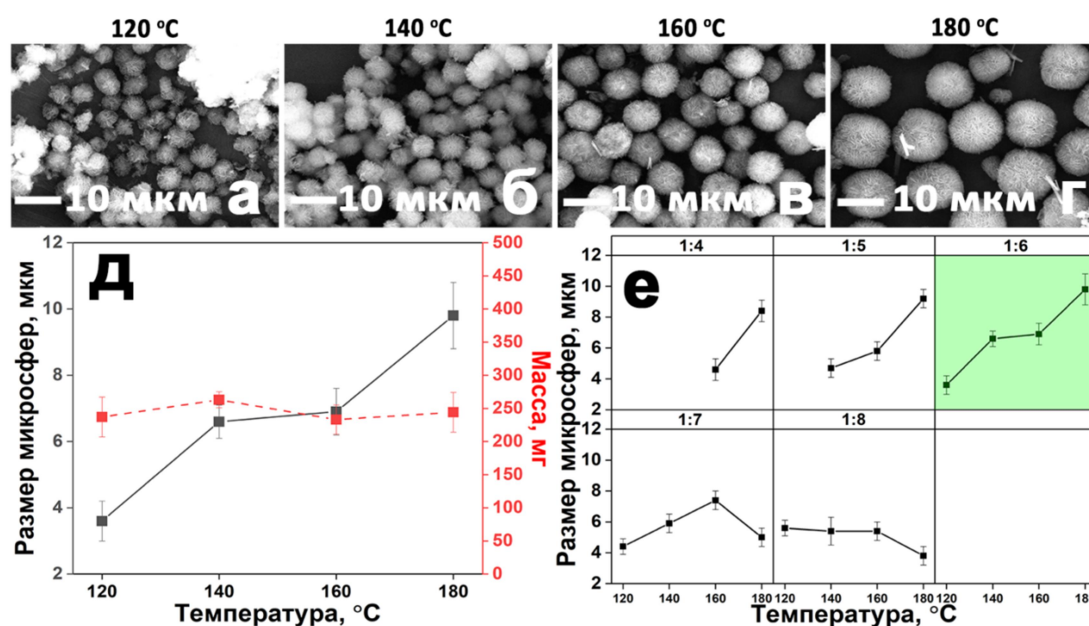


Рисунок 3.9 – (а-г) СЭМ-микрофотографии микросфер TiP , синтезированных при температурах, (д) соответствующий средний размер и выход (исходное соотношение $Ti:P 1:6$, 4 ч), (е) зависимость размера микросфер TiP от температуры при различных исходных соотношениях $Ti:P$ (4 ч)

Подавление роста микросфер фосфат-анионами подтверждено отдельным исследованием, которое показало увеличение размера сфер с уменьшением содержания фосфорной кислоты. С ростом начального соотношения Ti:P от 1:8 до 1:4 средний размер сфер увеличивался с ~3-4 мкм до ~15 мкм (Рисунок 3.10а-д). При меньшем времени гидротермальной обработки (4 и 8 ч) такая тенденция нарушалась при исходном соотношении Ti:P 1:6, после чего меньший размер микросфер можно объяснить меньшим содержанием фосфат-анионов. Таким образом, оптимум на первых двух графиках (Рисунок 3.9ж) отражает баланс между двумя противоречивыми тенденциями: рост содержания фосфорной кислоты способствует увеличению размера микросфер, но подавляет растворение фазы TiP. Предыдущее наблюдение увеличения размера микросфер во времени при меньшем содержании фосфорной кислоты (Рисунок 3.7е) поддерживает первую предполагаемую тенденцию.

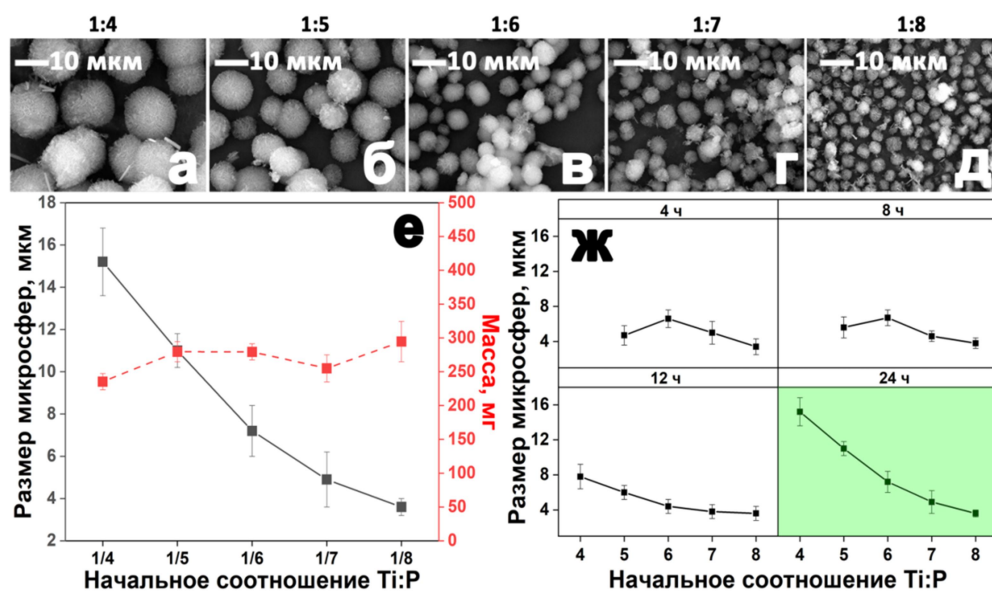


Рисунок 3.10 – (а-д) СЭМ-микрофотографии микросфер, синтезированных при различном начальном соотношении Ti:P, (е) соответствующий размер и выход (24 ч, 140 °C), (ж) зависимость размера микросфер от начального соотношения Ti:P при различной продолжительности синтеза (140 °C)

Рост микросфер объясняет механизм (Схема 3.1), аналогичный оствальдовскому созреванию, скорость которого при низких и средних концентрациях фосфорной кислоты напрямую зависит от температуры и времени. При более высокой концентрации фосфорной кислоты (исходное соотношение $Ti:P > 1:6$) наблюдают отклонение от первичного механизма. Высокая концентрация фосфорной кислоты увеличивает количество центров роста сфер, скорость образования которых опережает скорость роста сфер. Высокая концентрация фосфат-анионов также подавляет растворение, стабилизируя метастабильные сферы при меньшем размере. Длительная обработка в таких условиях упрощает иерархическую структуру и снижает удельную поверхность. На схеме ниже представлены пути эволюции микросфер:

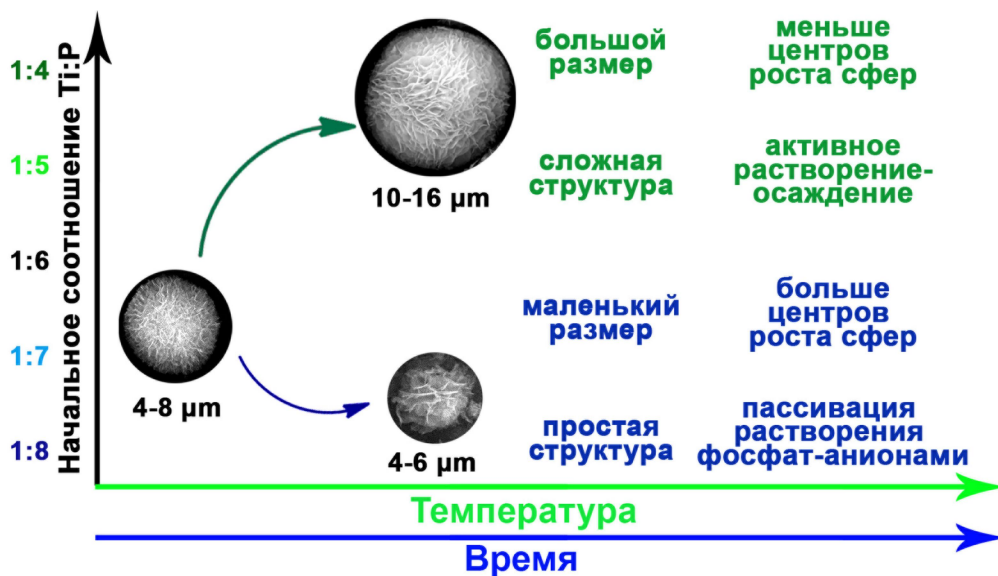


Схема 3.1 – Общая схема эволюции микросфер TiP в гидротермальных условиях

Эксперименты с комплексами титана, не стабилизированными DL-миндальной кислотой, привели к образованию аморфных осадков без каких-либо морфологических особенностей во всех описанных выше условиях. Это послужило доказательством активной роли органической кислоты в молекулярном темплатировании структуры микросфер (Рисунок 3.11a). Для

проверки этой гипотезы предварительно синтезированные микросферы подвергли гидротермальной обработке без миндальной кислоты при 140 °С и с четырёхкратным избытком фосфорной кислоты в течение 24 ч. По завершении эксперимента сферы не росли, как можно было бы ожидать, исходя из наблюдений, представленных на Рисунок 3.7д, е. Вместо этого их структура значительно деградировала, а образующие их чешуйки увеличивались в размерах. Этот эксперимент доказал ключевую роль миндальной кислоты в формировании иерархической структуры: без неё растворение и переосаждение преобладают над структурообразованием, что приводит к увеличению размеров крупных чешуек и растворению мелких (Рисунок 3.11б, в).

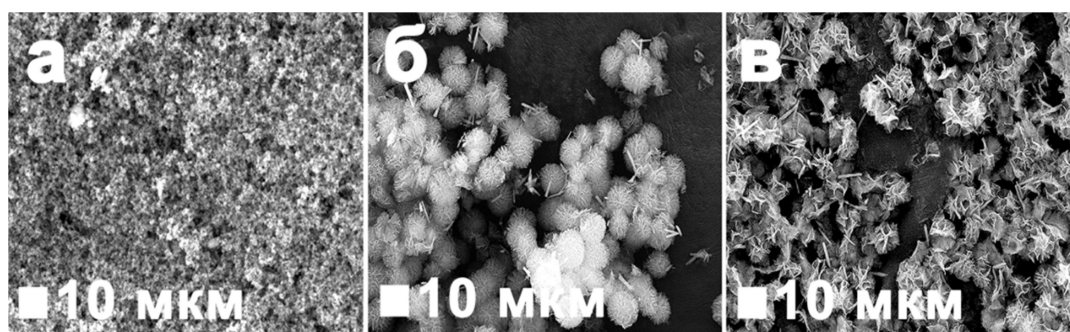


Рисунок 3.11 – (а) Фосфат титана, полученный из ВКТ, не стабилизированного DL-миндальной кислотой, (б) предварительно сформированные микросферы, полученные через 4 ч при 140 °С и исходном соотношении Ti:P 1:4, (в) эволюция предварительно сформированных микросфер через 24 ч при 140 °С с четырёхкратным избытком фосфорной кислоты без DL-миндальной кислоты

Обсуждая механизм роста иерархической структуры, следует отметить, что предыдущие сообщения об иерархических структурах, синтезированных на молекулярных темплатах, объясняют рост стабилизацией определённых граней нанокристаллов [222]. Этот подход не объясняет полученные

структуры, поскольку они демонстрируют более одного уровня организации, превышающего масштабный уровень нанокристаллов.

Для определения роли протонов в росте микросфер использован изотопный эффект с применением оксида дейтерия. Поскольку основным источником кислых протонов в реакции служила ФК, её варьируемые количества вводили в реакционную смесь в ходе гидротермального синтеза с оксидом дейтерия вместо воды. Предполагается, что более тяжелые и медленные ядра дейтерия снижают скорость диссоциации фосфорной кислоты [223] и, как следствие, скорость образования фосфата титана. Это отражено в общем уменьшении среднего размера микросфер (Рисунок 3.12). В то же время, при начальном соотношении $Ti:P$ 1:7–1:8 сходимость изотопных графиков свидетельствует о том, что при высоком содержании фосфорной кислоты активности фосфат-анионов равны в обеих средах.

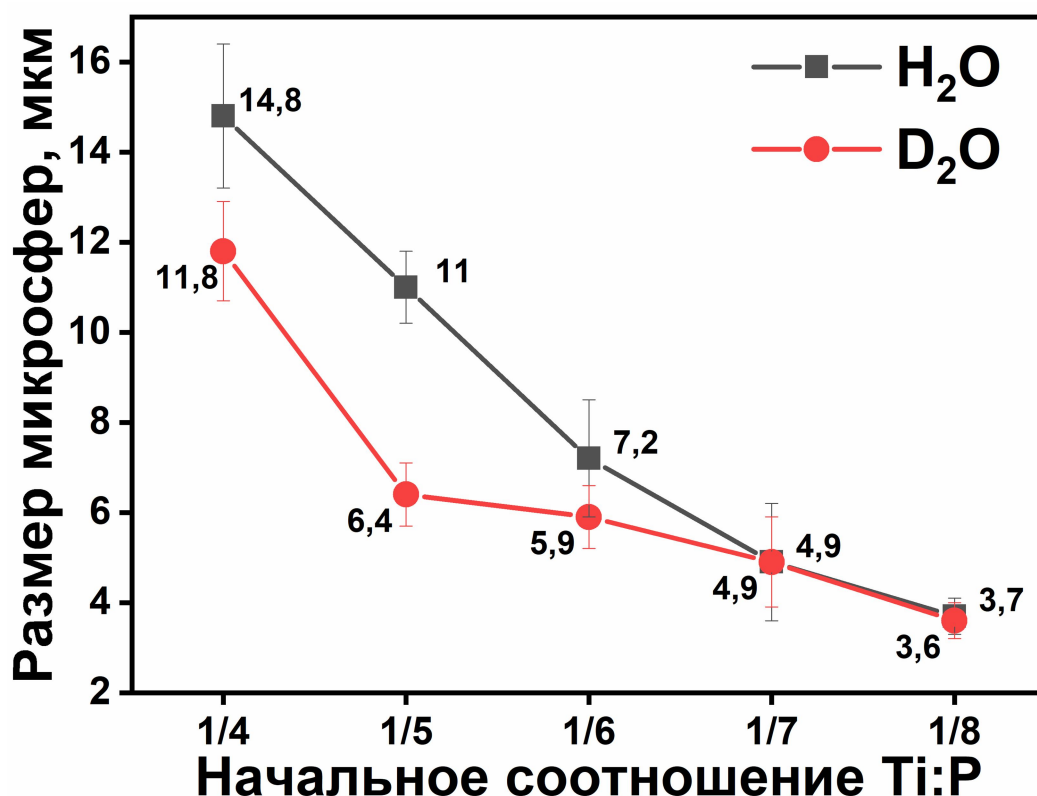


Рисунок 3.12 – Зависимость размера микросфер от начального соотношения $Ti:P$ в протиевой (чёрная) и дейтериевой (красная) воде (140 °C, 24 ч)

Длительное время обработки, независимо от начального соотношения Ti:P, приводит к морфологически упрощённым структурам – микростержням (Рисунок 3.13а, б). Морфологическое сходство структур, полученных при более длительном времени обработки, свидетельствует о термодинамической стабильности микростержней. Следовательно, микросферы представляют собой лишь промежуточную (метастабильную) фазу, претерпевающую превращение в условиях постоянного обмена с раствором, содержащим титанатные и фосфатные соединения. В пользу такого обмена свидетельствует стабильность выхода и элементного состава образцов фосфата титана, полученных во всех исследованных условиях (Таблица 3.1).

Переход от микросферической к микростержневой морфологии занимает длительное время. Примесь микростержневых фрагментов наблюдают и на малых временах выдержки (12–24 ч). Вместе с тем, 48 ч достаточно, чтобы полностью исчезли микросферы. Но даже при такой длительности рентгенофазовый анализ подтверждает наличие смеси двух фаз: $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ti}_6\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PO}_4)_7 \cdot (\text{H}_3\text{O})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которая сохраняется в обоих морфотипах. Полная конверсия в кристаллический $\text{Ti}_6\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PO}_4)_7 \cdot (\text{H}_3\text{O})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ требует выдержки более 72 ч (Рисунок 3.13в).

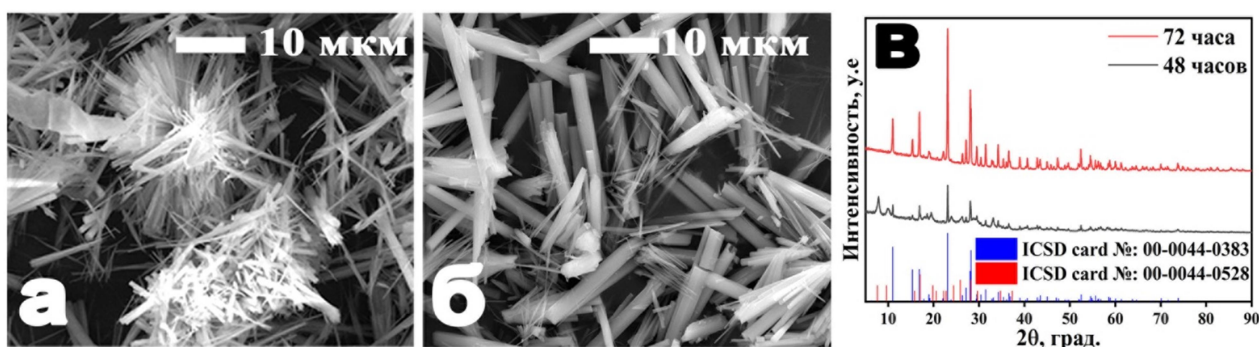


Рисунок 3.13 – Микрофотографии различных морфотипов фосфата титана, полученных при исходном соотношении Ti:P 1:6 и температуре 180 °С (а) 48 ч и (б) 72 ч; (в) рентгенограммы образцов после 48 и 72 ч выдержки

Таблица 3.1 – Выход и соотношение элементов в продуктах TiP, полученных в различных условиях

№	T, °C	Время выдержки, ч	Начальное соотношение	Масса, мг	Соотношение элементов Ti:P в осадке
1	140	24	1:4	262	0,86
2	140	24	1:5	304	0,88
3	140	24	1:6	262	0,85
4	140	24	1:7	260	0,88
5	140	24	1:8	281	0,85
6	140	4	1:5	294	0,89
7	140	6	1:5	300	0,89
8	140	12	1:5	312	0,88
2	140	24	1:5	280	0,90
9	120	4	1:6	261	0,86
10	140	4	1:6	262	0,86
11	160	4	1:6	233	0,85
12	180	4	1:6	284	0,88
TiP	120	4	1:5	105	0,85
TiP_MS	140	24	1:5	280	0,86
TiP_R	120	72	1:4	258	0,86

Подводя итог необходимо отметить, что контроль основных термодинамических параметров гидротермального синтеза сферической иерархической структуры фосфата титана позволяет тонко регулировать размер в широком диапазоне, сохраняя при этом элементный состав и массу продукта. Рост микросфер хорошо объясняется растворением и переосаждением по Оствальду, в котором фосфорная кислота выступает в качестве основного медиатора процесса. Более высокое содержание фосфорной кислоты увеличивает количество центров роста микросфер и блокирует растворение более мелких. Таким образом, высокая концентрация фосфорной кислоты и высокая температура приводят к уменьшению размера сфер. При более длительном времени обработки в таких условиях микросферы теряют свою сложную иерархию и упрощаются по морфологии, что связано с тенденцией к минимизации поверхностной энергии. Механизм растворения отдельно подтвержден экспериментом с предварительно сформированными микросферами, которые уменьшались в размере и

упрощались по морфологии после обработки фосфорной кислотой в отсутствие DL-миндальной кислоты. Утрата иерархической структуры в микросферах подтвердила роль DL-миндальной кислоты как молекулы-шаблона микроstructures. Это первый пример адаптации ранее разработанной концепции роста кристаллических структур к иерархическим.

3.3 Исследования функциональных свойств различных морфотипов фосфата титана

В данном разделе рассмотрены функциональные свойства фосфатов титана различных морфологических типов. Для исследования фосфата титана как электропроводящего материала для фотоанодов и протонного проводника, получены образцы TiP_MS в гидротермальных условиях при начальном соотношении Ti:P=1:6, времени выдержки 24 ч и температуре 180 °C, а также образцы TiP при начальном соотношении Ti:P=1:4, времени выдержки 24 ч и температуре 100 °C.

Для изучения гетерогенного катализа, электрокатализа и термостабилизации PBX выбраны три морфотипа: TiP, TiP_MS и TiP_R. Микросферический морфотип (TiP_MS) представлен двумя размерами – 4 и 15 мкм – MSI и MSII, TiP – частицы без морфологии и TiP_R – микроcтержни (Рисунок 3.14). Все образцы получены в гидротермальных условиях. TiP – при начальном соотношении Ti:P=1:5, времени выдержки 4 ч и температуре 120 °C, TiP_MSI – при начальном соотношении Ti:P=1:8, времени выдержки 4 ч и температуре 180 °C, TiP_MSII – при начальном соотношении Ti:P=1:5, времени выдержки 24 ч и температуре 140 °C, TiP_R получен при начальном соотношении Ti:P=1:4, времени выдержки 72 ч и температуре 120 °C.

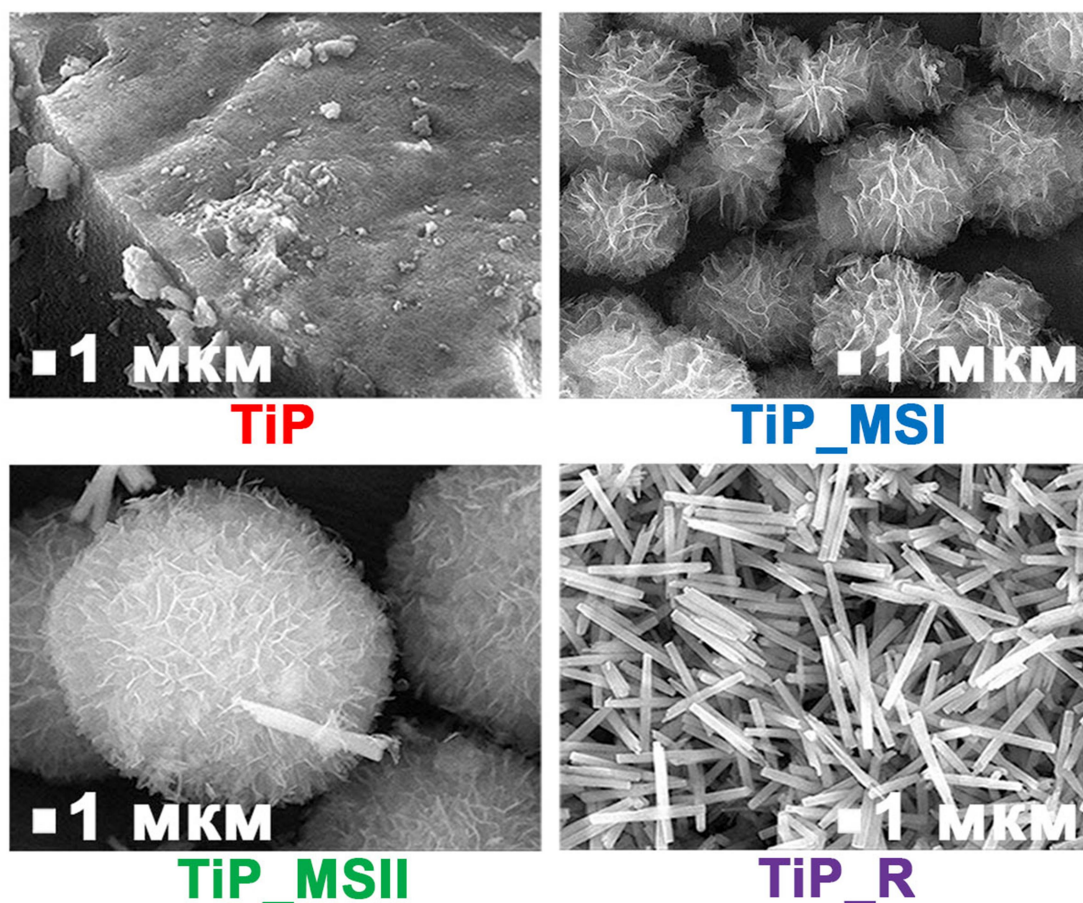


Рисунок 3.14 – Образцы фосфата титана выбранные для исследований

3.3.1 Исследование фосфата титана как электропроводящего материала для фотоанодов.

Экспоненциальный рост энергопотребления за последние несколько десятилетий вызвал опасения по поводу ограничений генерации традиционного энергоснабжения и экологических проблем. Научное сообщество приложило значительные усилия для решения задачи эффективного преобразования солнечного света в электричество. Широкое применение фотоэлектрических панелей снизило выбросы парниковых газов. Одновременно значительный импульс получила так называемая фотоэлектрическая энергетика третьего поколения, основанная на сенсibilизированных красителем фотовольтаических ячейках (СКФЯ), в которых высокоэффективные органические красители нанесены на фотоаноды. Полупроводниковые материалы для таких фотоанодов должны

отвечать ряду требований: высокая пористость для увеличения осаждения органического красителя и развитая сеть каналов отвода заряда для эффективной передачи заряда. Развитие иерархически структурированных материалов способствовало выполнению требований и создало прочную основу для развития современной фотоэлектрической энергетики. Микросферы фосфата титана демонстрируют отличные предпосылки для использования их в качестве фотоанодного материала, обладая как высокой пористостью, так и развитой сетью каналов.

Для адаптации иерархически структурированных микросфер фосфата титана (TiP_MS) в качестве фотоанодного материала для СКФЯ сконструированы тестовые ячейки с красителем WS-2 [199], выбранным в качестве эталонного красителя, йодным электролитом и пленкой Pt в качестве противоелектрода. Для получения стабильного и однородного слоя микросфер фосфата титана на поверхности, проводящего FTO-стекла (стеклянные подложки, покрытые легированным фтором оксидом олова (FTO)), использовали процедуру нанесения суспензии микросфер в терпинеоле толщиной 24–29 мкм с использованием ракеля (Рисунок 3.15 а, б)

Кривые зависимости плотности фототока от напряжения представлены на Рисунке 3.15в и записаны при стандартных условиях освещения AM 1,5G (100 МВт/см^2). Хотя значение напряжения разомкнутой цепи $\sim 0,58 \text{ В}$ и фактор заполнения $\sim 45 \%$ находится на уровне, близком к стандартным значениям обычной СКФЯ [224, 225], низкие значения плотности тока короткого замыкания $\sim 1,73 \text{ мА/см}^2$ обусловили низкую эффективность преобразования мощности $\sim 0,27 \%$. Плохой контакт чешуек, составляющих микросферы, по-видимому, является основным препятствием передачи заряда. Таким образом, для повышения эффективности СКФЯ требует более тесный контакт составляющих элементов конструкции с FTO, который может быть обеспечен проводящей добавкой, наполняющей объём между микросферами и FTO-стеклом.

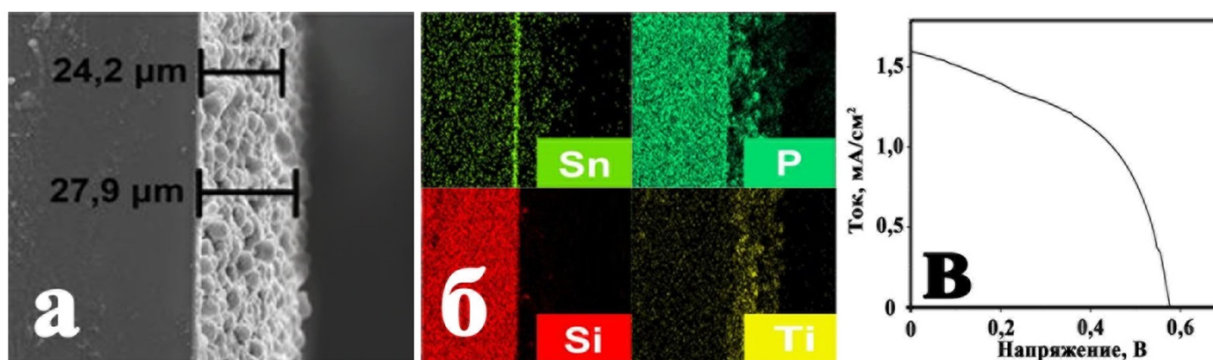


Рисунок 3.15 – (а) Микрофотография СЭМ со слоем TiP_MS , нанесенными на стекло FTO. (б) элементное картирование фотоанода на ребре, (в) вольтамперная характеристика солнечного элемента с фотоанодом на основе иерархически структурированных микросфер фосфата титана

3.3.2 Фосфат титана как протонный проводник

Стабильные неорганические вещества с высоким содержанием подвижных протонов потенциально полезны в качестве ионообменных и протон-проводящих материалов. Большинство из них используются, не имея каких-либо морфологических особенностей. Вместе тем накопленный опыт показывает, что неорганические материалы с развитой морфологией часто демонстрируют превосходство в свойствах по сравнению аморфными аналогами. Синтезированный в процессе исследований гидратированный двойной оксид титана и фосфора продемонстрировал выраженную иерархической структуру. Возможно, массовое введение гидрофосфатных групп и улучшение морфологии улучшат протонную проводимость по сравнению с ранее изученными фосфатами титана.

Для исследования фосфата титана в качестве протон-проводящего материала выбраны образцы TiP и TiP_MS . Микрофотографии используемых образцов, полученные на СЭМ, представлены на Рисунке 3.16а, б.

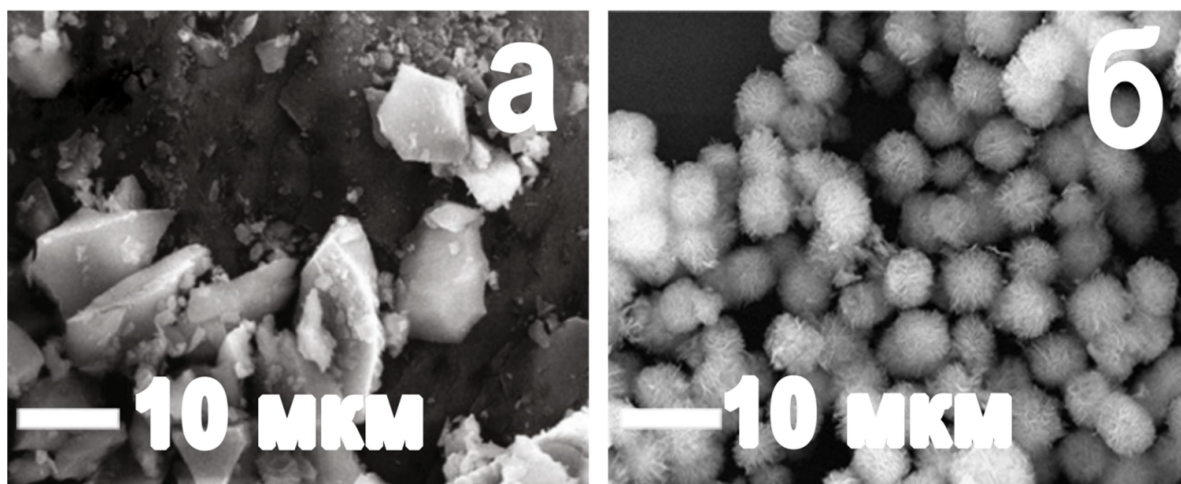


Рисунок 3.16 – СЭМ микрофотографии для образцов исследованных
качестве потенциальных протон-проводящих материалов (а)TiP и (б) TiP_MS

Согласно данным ТГ и ДСК (Рисунок 3.17) образца TiP_MS, первый эндотермический пик до 100 °С относят к десорбции физисорбированной воды. Ступенчатая потеря массы при 350–500 °С обусловлена дегидратацией дигидрофосфатных (350 °С) и гидрофосфатных групп (446 °С) соответственно. Эндотермическая дегидратация гидрофосфатных групп после 400 °С частично перекрывается экзотермическим окислением органических остатков, что согласуется с данными ДСК миндальной кислоты [226]. Второй экзопик при 763 °С относят к кристаллизации образца, что подтверждено ниже методом РФА.

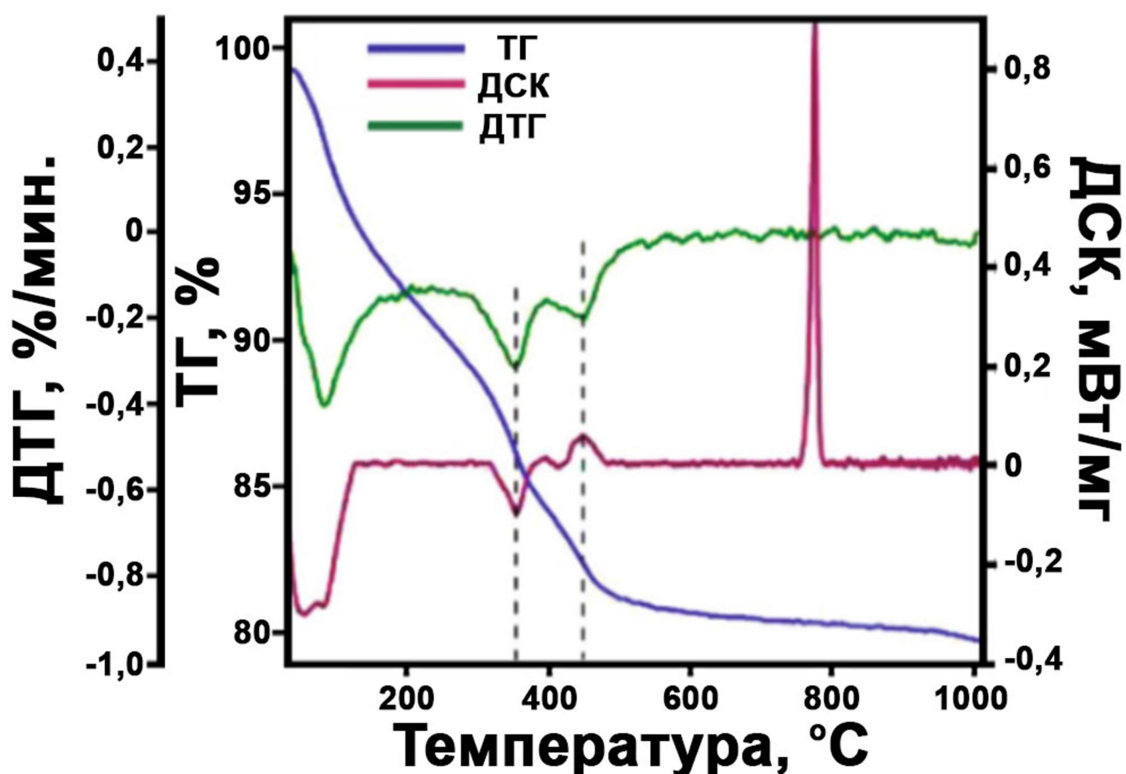


Рисунок 3.17 – Анализ ТГ/ДСК/ДТГ образца TiP_MS

На Рисунке 3.18 представлены спектры ЯМР ^{31}P MAS образца TiP_MS. Синглет при $-7,5$ м.д. принадлежит дигидрофосфатным остаткам (H_2PO_3) [227–230]. После отжига при 500 °C спектр ЯМР ^{31}P резко меняется. Он состоит из двух перекрывающихся линий с разными химическими сдвигами, соответствующих различным структурным позициям фосфата. По аналогии с алюмофосфатными стёклами [231], резонансный пик с максимальной интенсивностью при $\delta \sim -30,5$ м.д. относят к группам PO с двумя атомами кислорода, связанными с соседними атомами фосфора, характерными для метафосфатных составов. Менее интенсивная резонанс при $\delta \sim -17,7$ м.д. относят к связям P–O–Ti. Следовательно, прокаливание образца до температуры, соответствующей точке перегиба на кривой ТГ (около 500 °C), переводит все дигидрофосфатные группы в фосфатные.

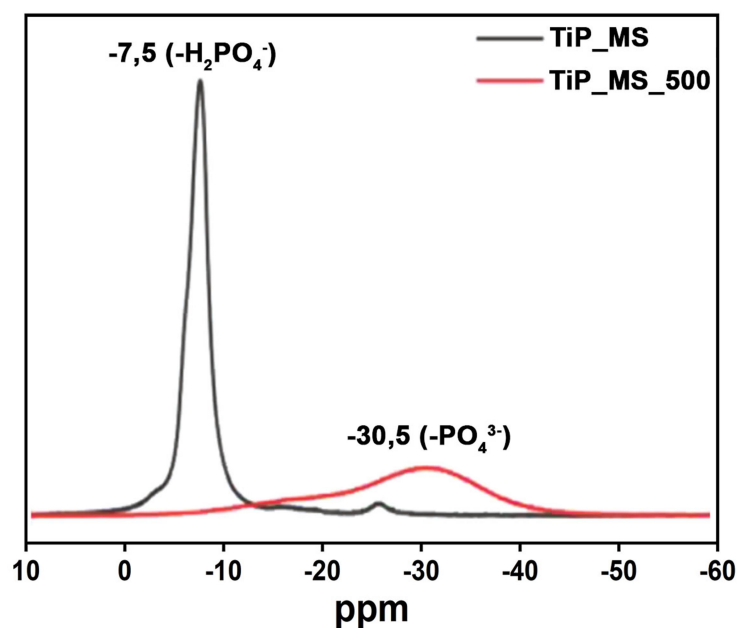


Рисунок 3.18 – ЯМР ^{31}P образца TiP-1:6 до и после прокаливания

На Рисунок 3.19 представлен инфракрасный спектр ВКТ, TiP_MS до и после прокаливания при 800 °С. Широкая линия поглощения при 3460 cm^{-1} в спектре образца соответствует валентным колебаниям поверхностных гидроксильных групп и адсорбированных молекул воды. Волновые числа 3200 и 3045 cm^{-1} , отнесенные к асимметричным валентным колебаниям групп NH_4^+ и C–H, наблюдают в спектрах ВКТ и TiP_MS соответственно [215, 216]. После отжига TiP_MS при 800 °С эти полосы исчезают. Полосу колебаний при 2930 cm^{-1} в ВКТ относят к продольным (валентным) колебаниям связи C–H [216,218] миндальной кислоты, которая исчезает при прокаливании. Пик при 1730 cm^{-1} , присутствующий в ВКТ и прокаленном при 800 °С образце, соответствует продольным валентным колебаниям группы C=O миндальной кислоты. ВКТ и TiP_MS имеют характерные полосы при 1450 и 1403 cm^{-1} , которые соответствуют ножничным колебаниям H–C–O и асимметричным валентным колебаниям C–O–C [217]. Полоса при 944 cm^{-1} соответствует колебаниям связи C–H, присутствующей в ВКТ и TiP_MS после прокаливания при 800 °С. Органические остатки прочно встроены в каркас композита и не могут быть полностью удалены. Полоса при 1630 cm^{-1}

соответствует деформационным колебаниям внутренних связей О–Н [232, 233], присутствующих во всех образцах. Интенсивная полоса около 1055 см^{-1} обычно относит к скелетным продольным колебаниям Ti–O–P [202,218,232]. Волновые числа 806, 754, 658 570 и 460 см^{-1} относят к валентным колебаниям HPO_4^{2-} Ti–O, O–Ti–O, νPO_4 и P–O соответственно [219–221].

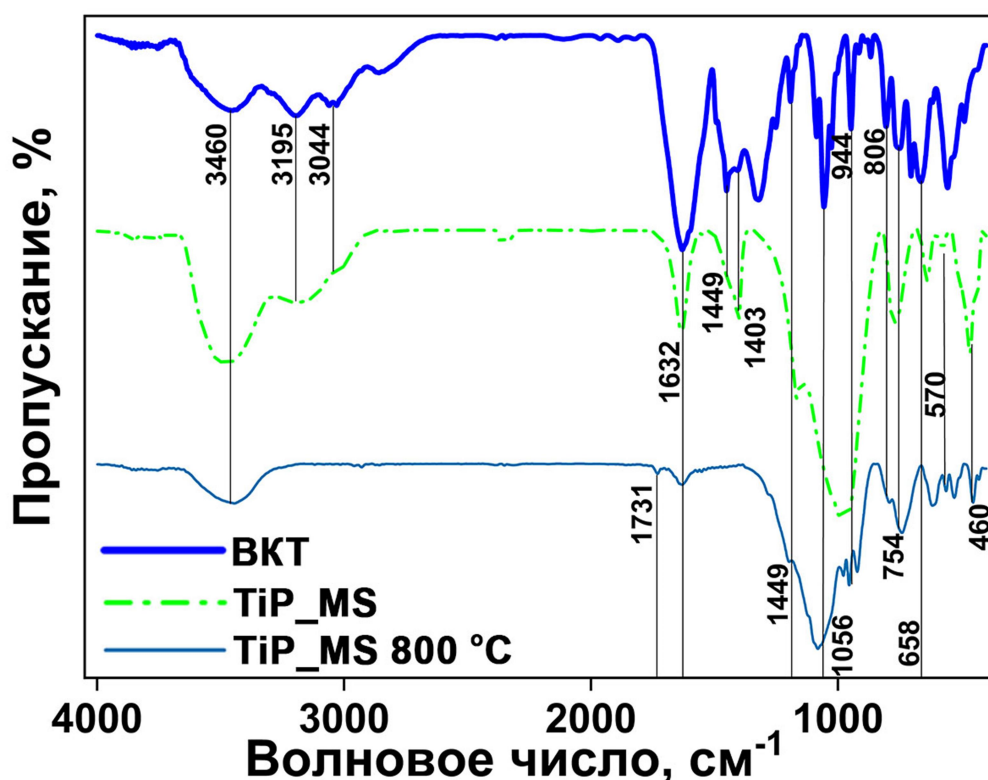


Рисунок 3.19 – ИК-спектры BKT, TiP_MS и TiP_MS после прокаливания при 800 °C

Дифракционные картины образцов TiP_MS, полученных до и после прокаливания при 500 , 750 и 800 °C , соответствующие экзопикам на кривой ДСК, представлены на Рисунок 3.20б. Аморфное состояние TiP сохраняется до кристаллизации при 763 °C , после чего образец переходит в две отдельные фазы: пирофосфат титана (TiP_2O_7) и оксид-фосфат титана ($(\text{TiO})_2\text{P}_2\text{O}_7$) [165, 234]. Структура образцов TiP_MS разрушается одновременно с кристаллизацией: поверхностные чешуйки плавятся, формируя гладкую поверхность (Рисунок 3.20а).

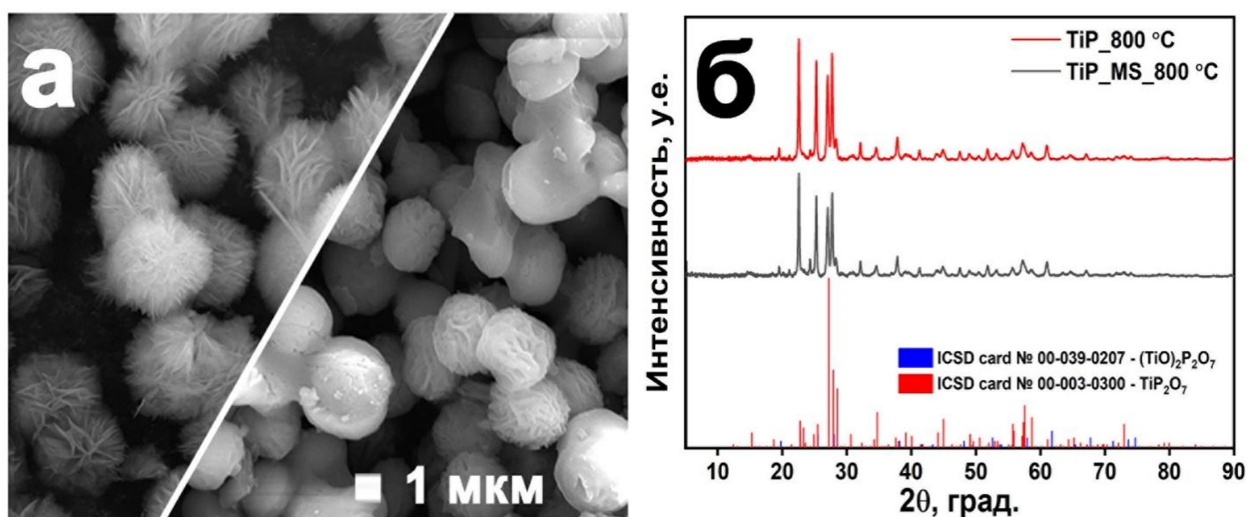


Рисунок 3.20 – (а) СЭМ микрофотографии TiP_MS до и после прокаливания при 800°C; (б) рентгенограммы TiP и TiP_MS после прокаливания при 800°C

Согласно данным ТГ, XRD и ^{31}P ЯМР, термическая обработка переводит дигидрофосфатные группы в фосфатные. Учитывая, что основным продуктом прокаливания является оксифосфат титана, можно предположить, что первичные реакции, происходящие при термической обработке, протекали в соответствии со Схемой 3.2. Первая дегидратация до гидрофосфатов происходит примерно при 350 °C, что проявляется эндотермическим пиком на ДТГ. Последующая дегидратация до фосфатных групп при температуре около 430 °C накладывается на экзоэффект окисления остаточных органических остатков, что приводит к волнообразному термическому профилю в диапазоне 380–500 °C.

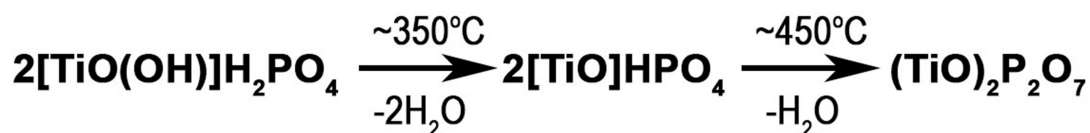


Схема 3.2 – Поэтапная дегидратация TiP_MS

Преобладание дигидрофосфатных групп в образцах, полученных гидротермальным синтезом, является отличной предпосылкой для их использования в качестве протонных проводников, особенно с учётом

предыдущих сообщений, в которых аналогичные субстраты характеризовались удовлетворительной протонной проводимостью [160–162, 164, 233].

Образцы TiP, TiP_MS, и их аналоги, прокалённые при 500 °С, исследованы методом электрохимического импеданса. Образец TiP продемонстрировал наибольшую электропроводность (Рисунок 3.21). Расчётные энергии активации 0,5–0,7 эВ типичны для материалов с доминирующим протонным транспортом (Таблица 3.2). Однако общая проводимость была довольно низкой. Плохой контакт составляющих микросфер чешуек является основным препятствием для проведения протонного тока. Термообработка образцов до 500 °С приводит к значительному снижению электропроводности, вероятно, из-за снижения концентрации подвижных протонов при дегидратации (Рисунок 3.21).

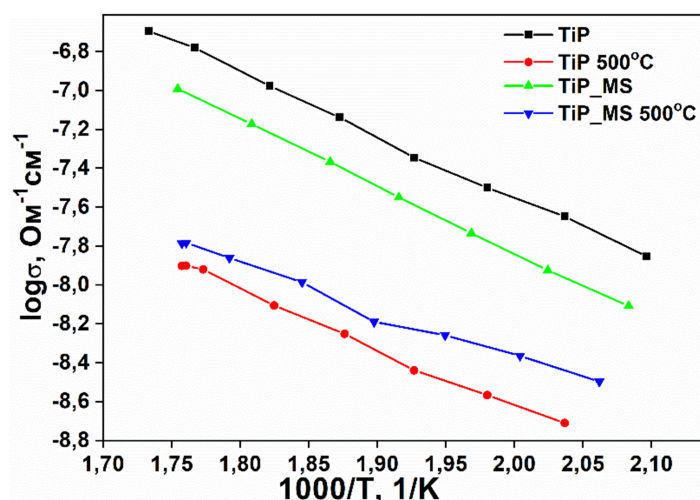


Рисунок 3.21 – Температурные зависимости электропроводности TiP и TiP_MS до и после прокаливания при 500°C

Таблица 3.2 – Рассчитанная энергия активации заряда в исследованных образцах

Образец	TiP	TiP_500	TiP_MS	TiP_MS_500
E_a , eV	0,69	0,65	0,73	0,53

Два прокаленных образца стали почти неотличимы по своим проводящим свойствам. Прокаливание до 500 °С дегидратирует образцы до аналогичной фазы, независимо от условий синтеза. Полное совпадение профилей рентгеновской дифракции обоих прокалённых морфотипов TiP подтверждает идентичность (Рисунок 3.20б) их элементного состава в части мольного соотношения Ti:P. В целом, иерархическое развитие структуры не улучшает протонную проводимость в полученных гидратированных фосфатах титана.

3.3.3 Фосфат титана как гетерогенный катализатор этерификации адипиновой кислоты

Современные тенденции в разработке экологичных полимерных материалов стимулируют поиск безопасных альтернатив токсичным фталатным пластификаторам. Такой альтернативной являются диалкиловые эфиры адипиновой/себадиновой кислот, демонстрирующие высокую биосовместимость, низкую миграцию в окружающей среде и малую токсичность. Однако, ключевым технологическим барьером остается их синтез, традиционно катализируемый минеральными кислотами. Решением служат гетерогенные катализаторы со стабильными кислотными центрами (Бренстеда/Льюиса) на термостойких подложках, обеспечивающие регенерацию и непрерывность процессов при минимальном воздействии на окружающую среду.

Структура фосфата титана представлена разупорядоченными и частично гидратированными тетраэдрическими фосфатными и октаэдрическими титанатными фрагментами в соотношении примерно 7 : 6, согласно данным порошкового РФА и данным ИСП-ОЭС. Очевидно, что наличие фосфатных групп в структуре фосфата титана создает предпосылки к наличию на поверхности материала гидро- и дигидрофосфатных групп, как потенциальных кислотных центров, что делает фосфат титана перспективным катализатором для этерификации. Высокая термическая и химическая стабильность, в сочетании с иерархической структурой

обеспечивает высокую удельную поверхность, увеличивающую число доступных активных центров. Кроме того, развитая пористость структуры обеспечит эффективный массоперенос реагентов и продуктов на поверхности катализаторов. Учитывая востребованность в экологически безопасных пластификаторах, диоктиладипинат выбран в качестве целевого продукта катализа этерификации.

Для оценки поверхностных свойств катализаторов исследована удельная поверхность и пористость каждого морфотипа. Изотермы адсорбции-десорбции азота образцов фосфата титана (Рисунок 3.22 а-г), относят к IV типу по классификации IUPAC, характерной для макропористых материалов. Значения удельной поверхности ($S_{уд}$) демонстрируют значительный разброс: $S_{уд}$ для TiP = 63 м²/г, TiP_MSI = 40 м²/г, TiP_MSII = 34 м²/г и TiP_R = 27 м²/г. Такой широкий диапазон значений, указывает на сложные структурные преобразования по мере изменения морфологии. Вместе с тем, следует отметить характерное равномерное уменьшение удельной поверхности при переходе от аморфного состояния (TiP) в высококристаллическое (TiP_R). Относительно высокие значения удельной поверхности полученных образцов фосфата титана создают предпосылки для формирования на их основе гетерогенных катализаторов.

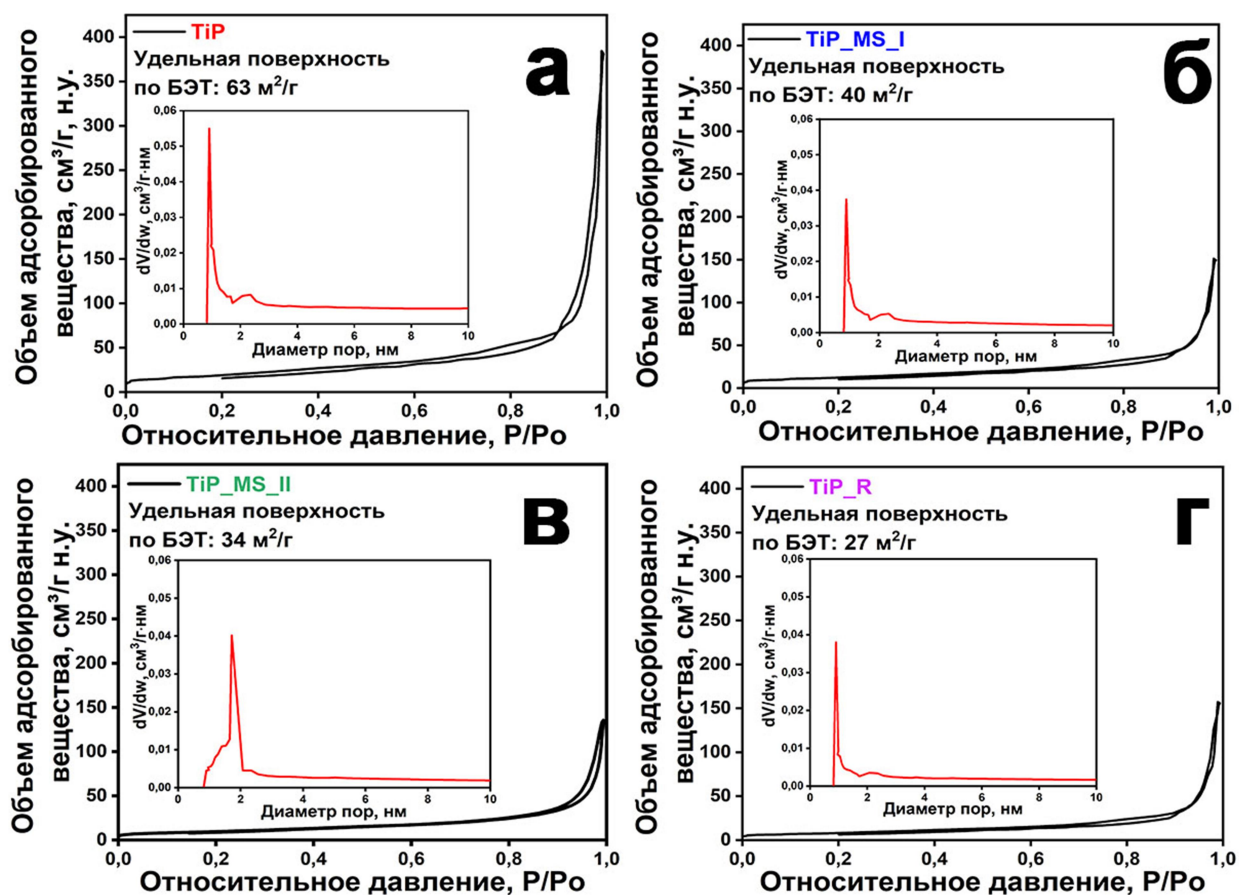


Рисунок 3.22 – Кривые изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для (а) TiP, микросфер, (б) TiP_MS_I, (в) TiP_MS_II и (г) микростержней TiP_R

Так как известно, что вода, входящая в структуру фосфата титана, отрицательно влияет на катализ этерификации, полученные образцы проанализированы методами ТГ и ДСК (Рисунок 3.23а-г). Для всех четырех типов образцов характерны следующие термические эффекты. На первом этапе (30–200 °С), при котором потеря массы составляет $\approx 6\text{--}10\%$, высвобождаются молекулы физически связанной воды.

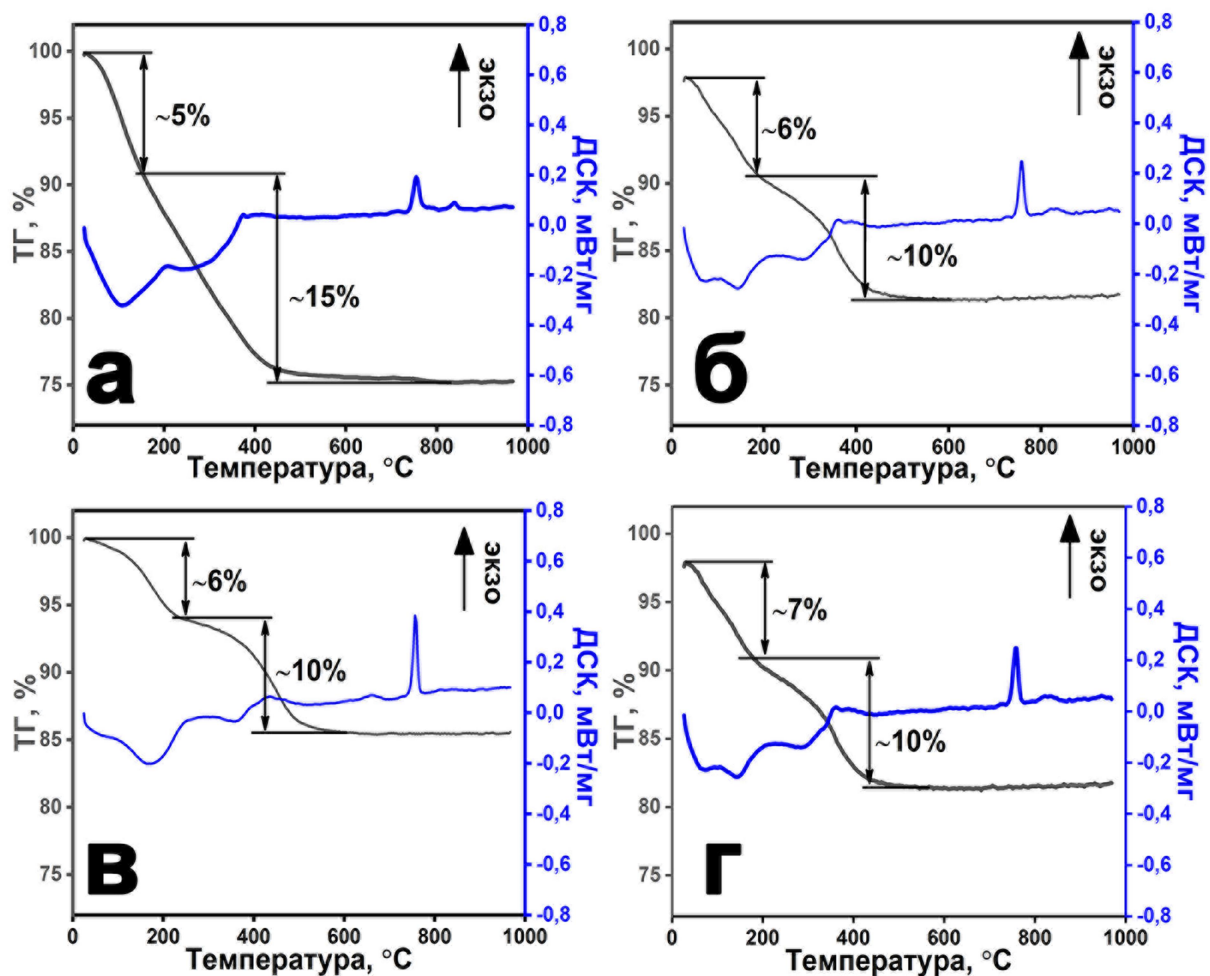


Рисунок 3.23 – Термоаналитические кривые ТГ-ДСК для (а) TiP, микросфер (б) TiP_MSI, (в) TiP_MSII и (г) микростержней TiP_R

Следует заметить, что потери воды обратно пропорциональны степени кристалличности. Кроме того, данный этап не сопровождается существенными изменениями кристаллической решётки, что подтверждается данными порошкового РФА, из которых видно, что профиль дифрактограмм образцов до и после прокаливания при 200 °C не изменился (Рисунок 3.24а-г).

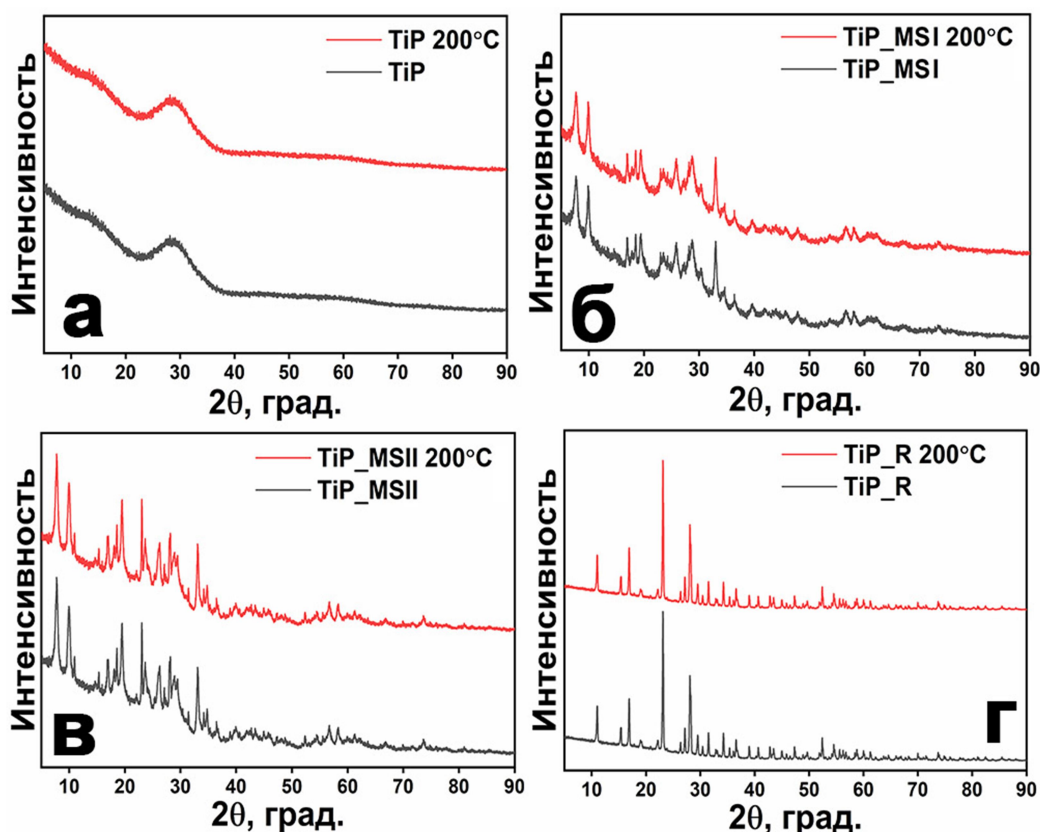


Рисунок 3.24 – Данные РФА до и после прокаливания при 200 °С для (а) микросфер TiP, (б) TiP_MSI, (в) TiP_MSII и (г) микроотверстий TiP_R

Второй этап прокаливания (200–525°C) подразумевает последовательное высвобождение молекул воды за счет конденсации гидрофосфатных групп (структурных групп $\text{PO}_3\text{—OH}$) в фосфаты или конденсацию гидроксильных групп соседних атомов титана или титана-фосфора с формированием мостиковых кислородных связей. Потеря массы на данном этапе составляет $\approx 9\%$ [194, 199, 234]. К тому же, на всех термограммах явно виден экзотермический пик кристаллизации фосфата титана, в узком диапазоне 760–780 °C, описанный ранее [237].

Проведено сопоставление каталитической активности образцов, прокаленных с учётом данных термоанализа, исходя из этапов потери физисорбированной и химически связанной воды (Рисунок 3.23а-г). Первичные эксперименты по этерификации проводили по стандартной методике, приведенной в Главе 2. Рассматривая полученные данные, становится очевидным, что кислотной силы поверхностных гидро- и

дигидрофосфатных групп, рассматриваемых в качестве потенциальных кислотных центров, недостаточно для полной конверсии адипиновой кислоты в соответствующий эфир (Таблица 3.3). Прокаливание при 500 °С всего ряда фосфатов титана незначительно увеличило выход этерификации. Данный опыт показывает, что бренстедовская кислотность гидрофосфатных групп не является решающей в катализе процесса, следовательно, каталитическая активность определяется скорее льюисовской кислотностью.

Таблица 3.3 – Выход реакции этерификации с использованием в качестве катализатора прокаленных образцов с различной морфологией

Образцы	Температура прокаливания	
	200 °С	500 °С
TiP	31,5	29,5
TiP_MSI	29,3	30,4
TiP_MSII	20,0	32,4
TiP_R	21,3	26,2

Для увеличения Льюисовской кислотности применен подход активации поверхности с тионил хлористым. Этот реагент давно известен благодаря своим дегидратирующей [238] и хлорирующей способностям [239]. Тионил хлористый использовали как реагент, превращающий оксидные и оксигидроксидные соединения металлов в соответствующие хлориды. Предположительно, обработка хлористым тионил приводит к замещению экспонируемых титанатными и фосфатными фрагментами гидроксильных групп в соответствующие хлориды через известный механизм замещения SN2 с образованием хлорсульфитных интермедиатов [240] (Схема 3.3). Получаемые таким образом хлорированные фрагменты поверхности могут представлять собой высокореакционные и каталитически активные центры.

Можно предположить, что хлорированный фрагмент тетракоординированного титана **A** будет обладать выраженной льюисовской кислотностью. Во-первых, тетракоординированный титан обладает

свободной d-орбиталью для взаимодействия с неподеленной парой электронов основания, во-вторых, замещение гидроксильной функции как сильного основания на хлорид как более слабое основание, существенно усиливает кислотность металла. Наличие и дихлор-, и трихлор- производных тетракоординированного титана на поверхности, также является благоприятной предпосылкой к повышению каталитических свойств, тем более, что аналогичные кислотные фрагменты уже описаны ранее [241]. Гексакоординированные хлорированные фрагменты титана льюисовской кислотностью не обладают, поскольку все орбитали титана в них заполнены. Вместе с тем, они могут легко диссоциировать с образованием хлорид-аниона и пентакоординированного атома титана – потенциального кислотного центра [242].

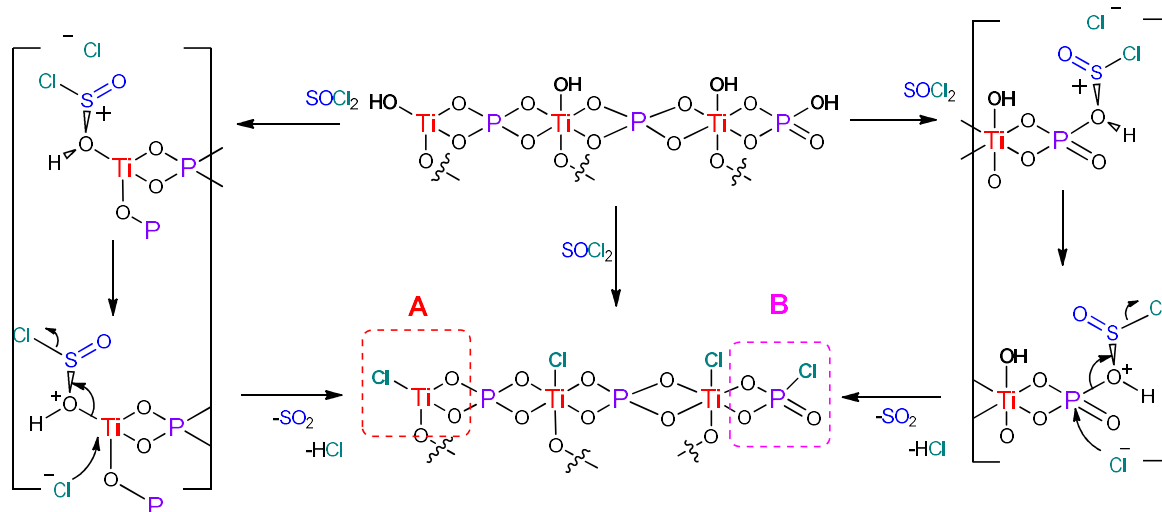


Схема 3.3 – Пути хлорирования поверхности фосфата титана
тионилхлоридом

Согласно данным, представленным в Таблице 3.4, выход продукта прокалённых образцов после хлорирования существенно вырос по сравнению с серией, без обработки SOCl_2 . Прокаленные при 200 °С образцы фосфата титана эффективнее, чем образцы, прокаленные при 500 °С. Видимо,

наличие поверхностных гидроксильных групп увеличивает степень замещения их хлоридами, и формирования, таким образом льюисовских кислотных центров.

Таблица 4 – Выход реакции этерификации с использованием в качестве катализатора прокалённых образцов с различной морфологией после обработки тионилхлоридом

Образцы	Температура прокаливания	
	200 °C	500 °C
TiP	80,3	58,0
TiP_MSI	59,7	54,0
TiP_MSII	56,9	45,9
TiP_R	27,6	26,9

Хлорпроизводные соединения фосфора на поверхности, один из примеров, которых приведен на Схеме 3.4 (фрагмент В), в настоящей работе не представляет интереса в качестве каталитического центра, так как напрямую реагируют с карбоксильной группой, формируя хлорангидрид кислоты по известному механизму. Хлорангидрид адипиновой кислоты может участвовать в последующей реакции этерификации со спиртом, хотя при этом фосфорный фрагмент поверхности остается нефункциональным (Схема 3.4).

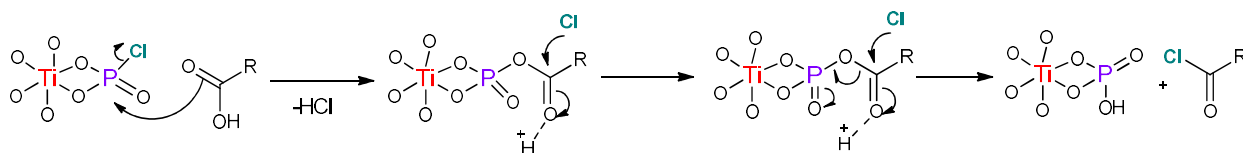


Схема 3.4 – Образование хлорангидрида кислоты из поверхностного оксихлорида фосфора

Повышенная каталитическая активность образцов фосфата титана, обработанного тионилхлоридом, может быть объяснена Схемой 3.5. Здесь атомы хлорированного титана с увеличенной льюисовской кислотностью координируют карбонильный кислород адипиновой кислоты и таким образом повышают электрофильность углерода карбонила, в то время как мостиковые кислороды, окружающие титан, образуют стабильную водородную связь со спиртом. Такое пространственное расположение способствует образованию тетракоординированного sp^3 -гибридизованного промежуточного продукта С и его протонированной формы D, которые легко образуют стабильную эфирную группу целевого сложного эфира.

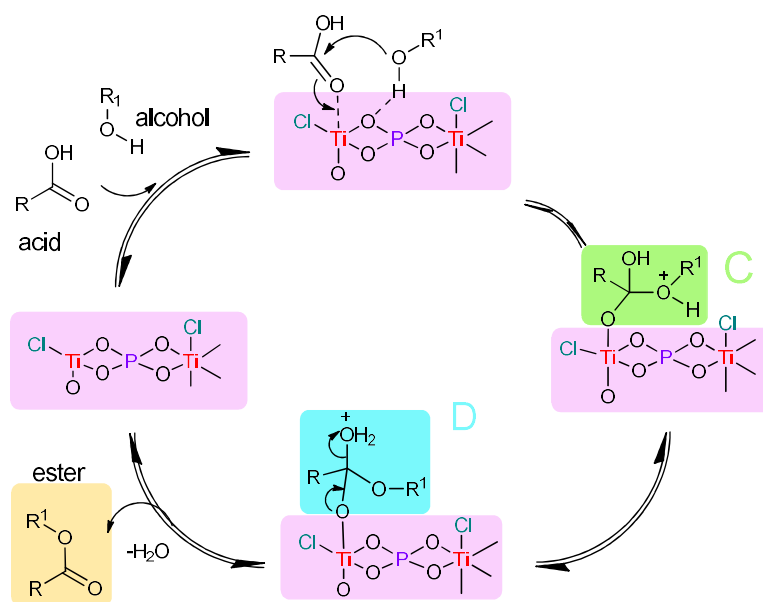


Схема 3.5 – Катализ реакции этерификации хлорированным титаном на поверхности фосфата титана

Наивысшую каталитическую способность проявил образец TiP, представляющий собой аморфный смешанный оксид титана-фосфора, прокалённый при 200 °С и обработанный тионилхлоридом. Двукратная разница активности обработанного и необработанного материала стимулировала дальнейшее определение влияния обработки тионилхлоридом

для достижения максимальной активности материала. Изучено влияние концентрации тионилхлорида, времени и нагревания при обработке на каталитическую активность фосфата титана (Рисунок 3.25а, б).

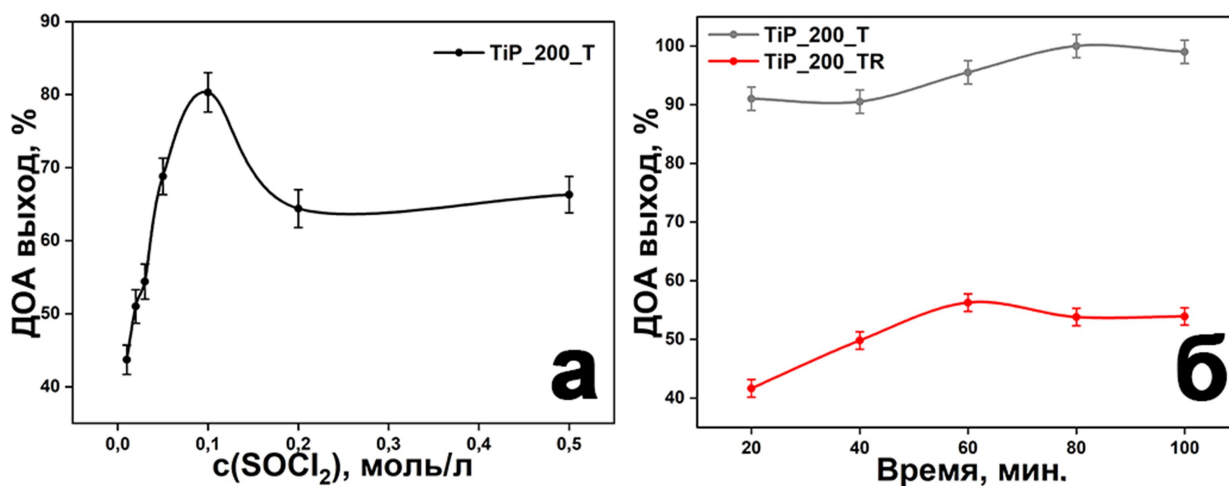


Рисунок 3.25 – Графики оптимизации условий обработки тионилхлоридом: (а) концентрация тионилхлорида при комнатной температуре и (б) время обработки при комнатной температуре TiP_200_T и нагревании при 60°C TiP_200_TR

Лучшие результаты этерификации достигнуты при применении раствора SOCl_2 с концентрацией 0,1 моль/л. Как видно из графика, дальнейшее увеличение концентрации тионилхлорида приводит к снижению выхода реакции. Зависимость от времени обработки показывает оптимальную точку на 60 минутах. Однако, при сопоставлении катализаторов после обработки при комнатной температуре и нагревании, наблюдали существенное снижение эффективности материала, обработанного при нагревании, что, как и снижение эффективности при высоких концентрациях тионилхлорида, может быть объяснено вымыванием титана с поверхности катализатора в виде TiCl_4 . Аналогичный пример вымывания опубликован ранее [243]. Факт снижения активности при вымывании металла потенциально указывает на его ключевую роль в катализе этерификации [244]. Потенциометрическое

титрование раствором азотнокислого серебра образца, хлорированного по оптимизированной методике, показало удельное содержание хлоридов в количестве 0,34 ммоль на грамм катализатора.

Оценка влияния обработки SOCl_2 потребовала дополнительного исследования путём оценки кислотных свойств оптимального катализатора. Общее количество кислотных центров оценено методом потенциометрического титрования *n*-бутиламином в ацетонитриле. Начальный потенциал кривой титрования при потенциометрическом титровании характеризует кислотную силу титруемого материала, а выход кривой титрования на плато указывает на заполнение всех кислотных участков основанием, независимо от их типа и концентрации [245–247]. Оказалось, что кислотность материала обработанного тионилхлоридом, существенно выше (327,3 мВ), чем у необработанного материала (282,9 мВ).

Вместе с тем, общее количество кислотных центров при обработке тионилхлоридом убывает: 1,41 против 1,83 мг-экв/г. Скорее всего, при обработке материала SOCl_2 , происходит конверсия дигидрофосфатных фрагментов в соответствующие дихлорпроизводные фосфора с соответствующим превращением двух центров бренстедовской кислотности в один центр льюисовской кислотности. Кратное превышение кислотных центров в нехлорированных образцах над общим содержанием хлоридов после хлорирования указывает на преобладание более слабых по силе кислотных центров в виде остаточных гидрофосфатных фрагментов, протонов, связанных с мостиковым кислородом или поверхностных пентакоординированных атомов титана [242].

Образец TiP_200_T, показавшие наиболее высокие каталитические свойства, использован для дополнительной оптимизации условий проведения реакции этерификации (Рисунок 3.26а-г). Найденные условия включали 15 масс.% катализатора (относительно кислоты), трёхкратный избыток октанола, 4 часа проведения реакции при 100 °С.

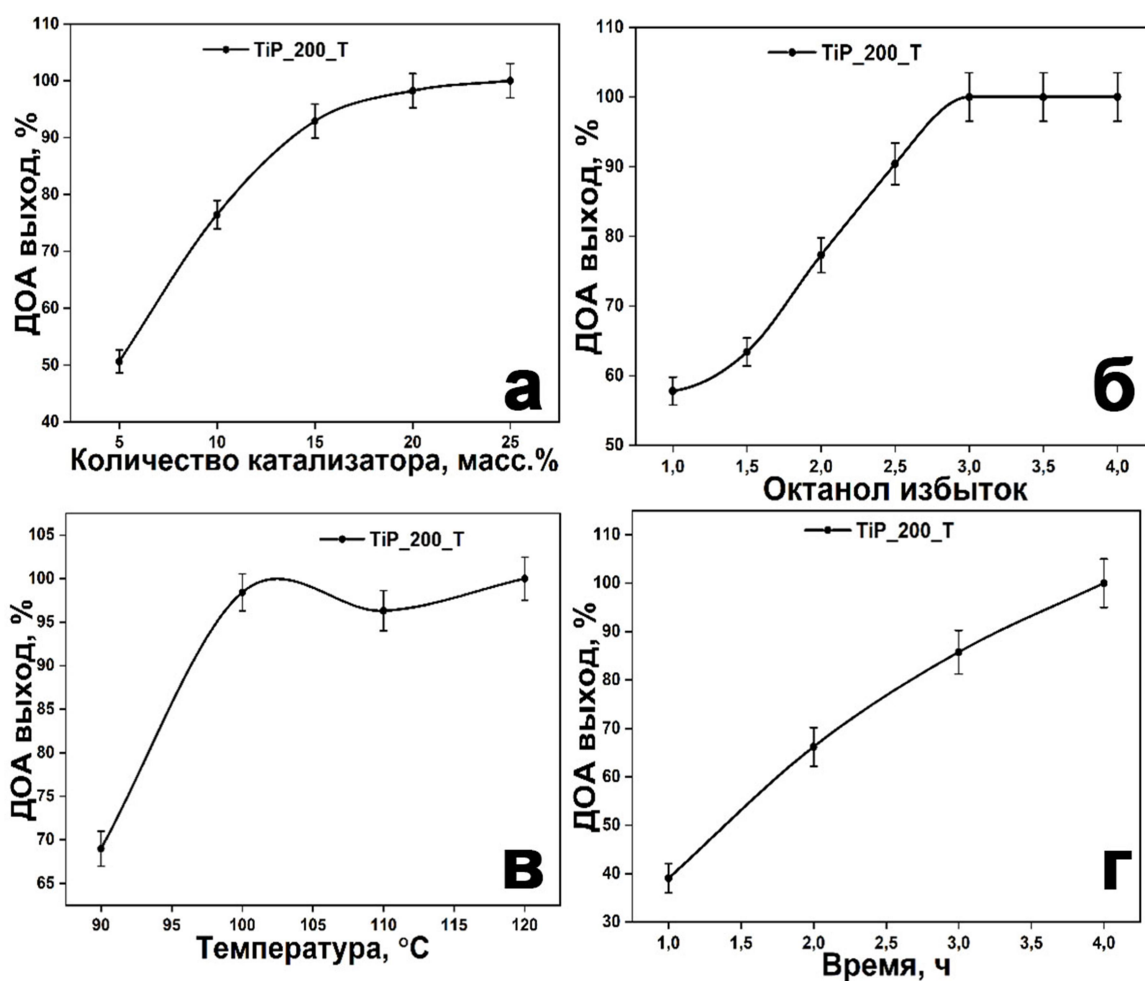


Рисунок 3.26 – Оптимизация этерификации: (а) избыток катализатора (1 ммоль адипиновой кислоты и 4 ммоль октанола, 4 часа); (б) избыток октанола; (21,9 мг катализатора, 1 ммоль адипиновой кислоты, 4 часа); (в) температура проведения реакции (21,9 мг катализатора, 1 ммоль адипиновой кислоты, 6 ммоль октанола, 4 часа); (г) время проведения реакции (21,9 мг катализатора, 1 ммоль адипиновой кислоты, 6 ммоль октанола)

Проведен эксперимент по сопоставлению каталитической силы полученного фосфата титана с гетерогенными катализаторами, ранее описанными в литературе [248–253]. Результаты, приведенные на Рисунке 3.27 наглядно показывают превосходство TiP_200_T над большинством систем за исключением катионообменной смолы Dowex. Однако указанный катионит обладает низкой термостабильностью, что существенно при его применении в синтезе пластификаторов.

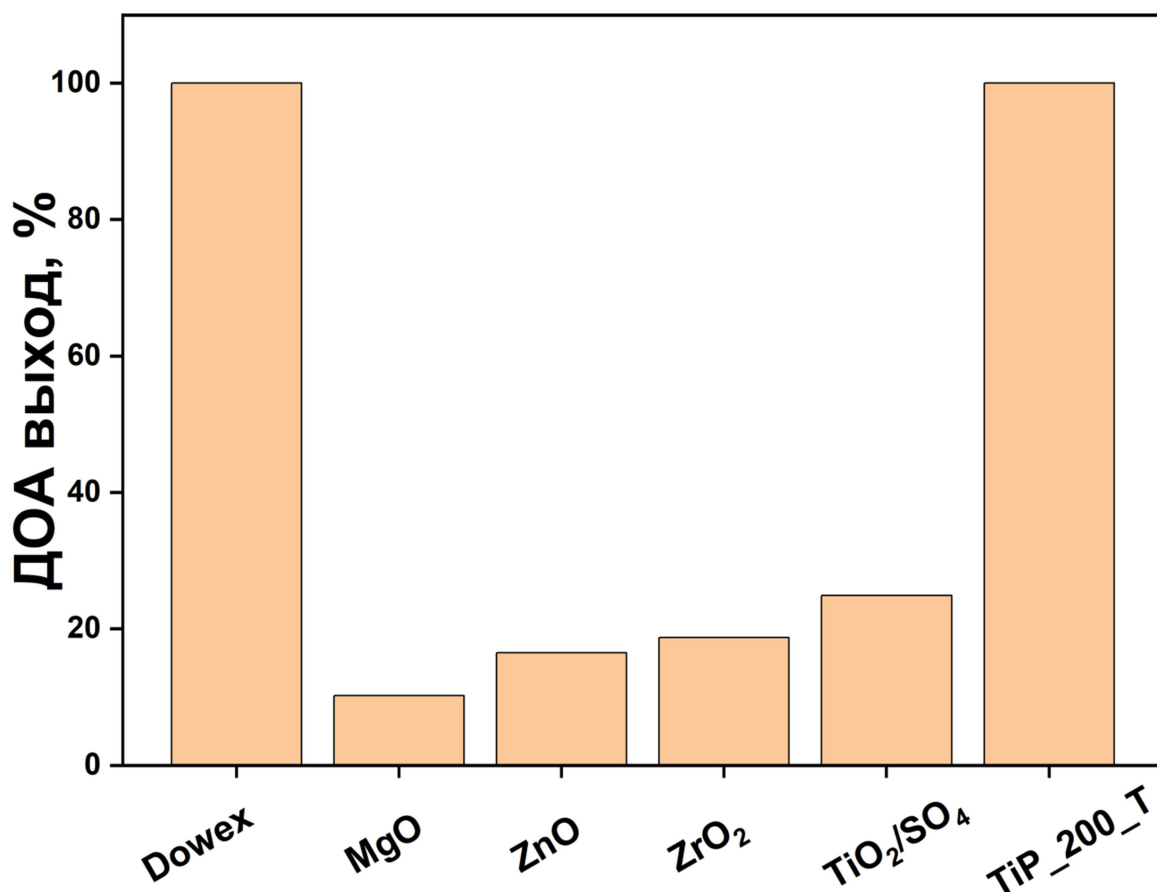


Рисунок 27 – Сравнение TiP_200_T с различными каталитическими системами в оптимизированных условиях

Далее, для подтверждения эффективности разработанного материала для синтеза различных диэфиров адипиновой кислоты расширен ряд спиртов. Степень конверсии этерификации оценивали методом потенциометрического титрования аликвоты реакционной смеси 0,1 М раствором КОН (Таблица 3.5). Можно сделать вывод, что в случае с бутанолом и изобутанолом степень конверсии карбоксильных COOH-групп достигнута на высоком уровне – до 89%. Реакция со спиртами с более длинной цепью (гексанол-1 и бутоксиэтанол) приводит к снижению степени конверсии (58 и 53 % соответственно). В случае изооктанола в реакции не получали диэфир, согласно данным ГХ-МС. Адипиновая кислота превращалась в моноэфир с конверсией в 31,8%.

Таблица 3.5 – Конверсия адипиновой кислоты в этерификации с различными спиртами в присутствии катализатора TiP_200_T в оптимизированных условиях

	спирты	V (KOH)экв, мл	n, ммоль COOH	конв. кисл., %
1	Гексанол-1	2,264	0,0008	58,0
2	Изооктанол	3,678	0,0014	31,8
3	Бутоксигэтанол	2,493	0,0009	53,8
4	Бутанол-1	1,3287	0,0005	75,4
5	Изо-бутанол	0,5905	0,0002	89,0

Таким образом, из четырех опробованных в гетерогенном катализе этерификации адипиновой кислоты аморфный TiP оказался наилучшим как после термообработки, так и после обработки тионилхлоридом. Вероятно, это связано с более высокой, по сравнению с морфологически-структурированными образцами, удельной поверхностью. Сравнение образцов, прокалённых при разных температурах, показало, что наличие гидроксильных групп на поверхности фосфата титана не является решающим в катализируемой брэнстедовскими кислотными центрами этерификации. Вместе с тем, гидроксильные группы играют важную роль при хлорировании поверхности фосфата титана, так как они увеличивают количество реакций замещения для хлорид-анионов и, как следствие, формирование потенциальных льюисовских центров кислотности. Оптимизация условий хлорирования фосфата титана и ступенчатая оптимизация условий этерификации позволили получить каталитический материал, по свойствам не уступающим ранее опубликованным кислотным катализаторам. Оптимизированная методика этерификации адипиновой кислоты с использованием разработанного катализатора убедительно расширена на ряд иных спиртов.

3.3.4 Термостабилизация ПВХ композиций различными морфотипами фосфата титана

Поливинилхлорид (ПВХ) требует экологичных термостабилизаторов из-за термической нестабильности при переработке, поскольку традиционные системы на основе токсичных тяжёлых металлов (в частности, на основе олова) экологически опасны. Иерархически структурированный фосфат титана – перспективный экологичный термостабилизатор, который создаёт своей развитой морфологией барьерный эффект, разрывая автокаталитический цикл деструкции: он ингибирует термоокислительную деградацию, нейтрализуя HCl .

Основным механизмом термостабилизации ПВХ фосфатом титана является связывание хлорид-иона ионами титана за счет замещения фосфатных групп. Параллельно происходит протонирование фосфатных групп ($\text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$). Ключевую роль во всех механизмах играет высокая удельная поверхность, обеспечивающая быстрое поглощение HCl , и эффективное связывание термостабилизатора с полимерной цепью [254–256].

Для изучения фосфата титана в качестве термостабилизатора были получены ПВХ-композиты следующего состава. Массовая часть: ПВХ С-7059М–100; пластификатор диоктилфталат – 100; трехосновной сульфат свинца – 4, стеарат кальция – 1, фосфат титана – 1.

Для оценки эффективности иерархически структурированного TiP как термостабилизатора ПВХ, исследовали два важнейших параметра: температуру, соответствующую началу снижения массы образца при нагреве, характеризующую присутствие в продукте летучих продуктов или выделение продуктов разложения (T_s , °C) и температуру максимальной потери массы на первом этапе деструкции ПВХ ($T_{\text{maxДТГ}}$, °C), представленные на Рисунке 3.28.

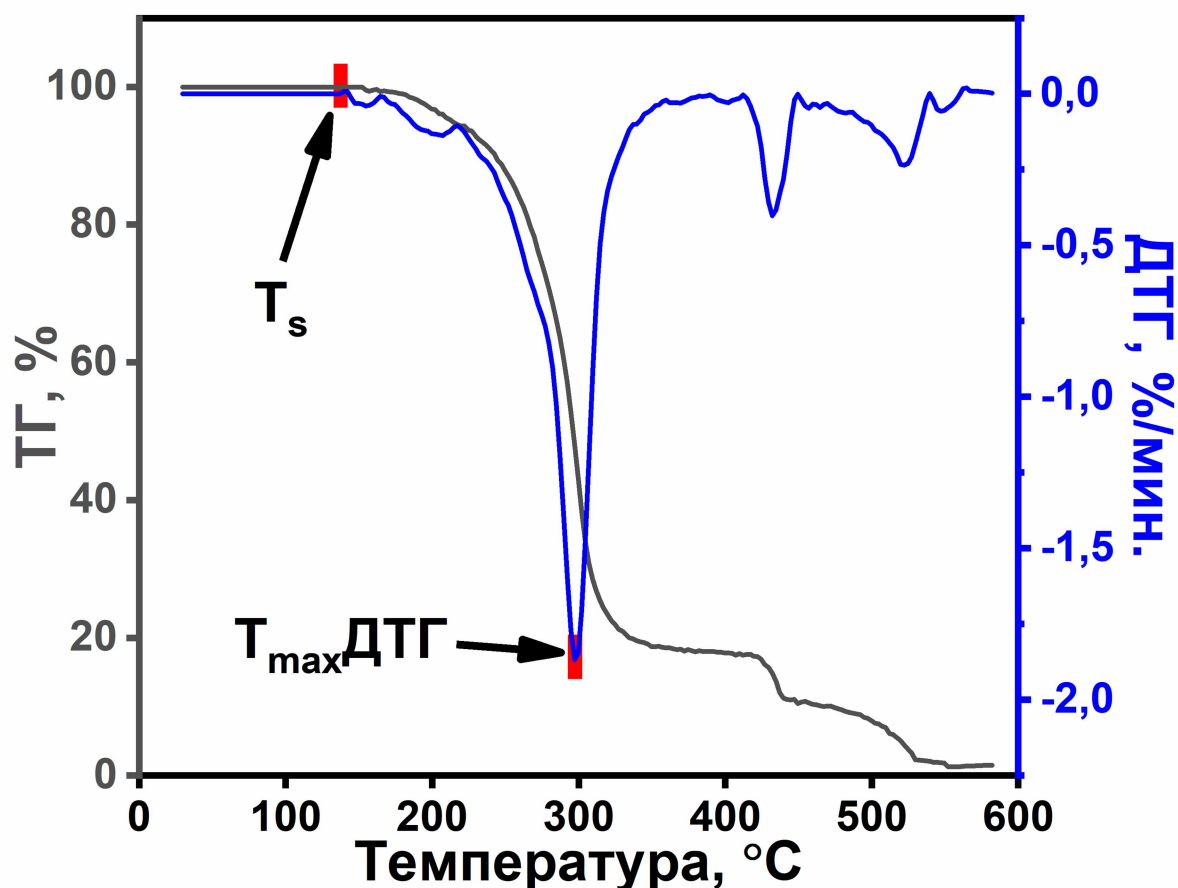


Рисунок 3.28 – Начало снижения массы образца при нагреве, (T_s , °C) и температура максимальной потери массы на первом этапе деструкции ПВХ (T_{max} , °C) в ПВХ-композициях

Данные ТГ/ДТГ (Таблица 3.6 и Рисунок 3.29а, б) демонстрируют положительное влияние фосфатов титана (TiP) на термическую стабильность ПВХ. Модифицированные образцы (PVC-TiP, -TiP_R, -TiP_MSI, TiP_MSII) показали повышение температуры максимальной скорости разложения (T_{max} ДТГ) по сравнению с чистым ПВХ (PVC-p, $T_{max}=300.0$ °C), особенно значительное для TiP_MSII (+7.3 °C) и TiP_R (+6.1 °C). Образец TiP_MSI также показал наиболее существенное увеличение температуры начала деструкции (T_s на +28 °C), что указывает на его высокую эффективность в подавлении начальных стадий деградации.

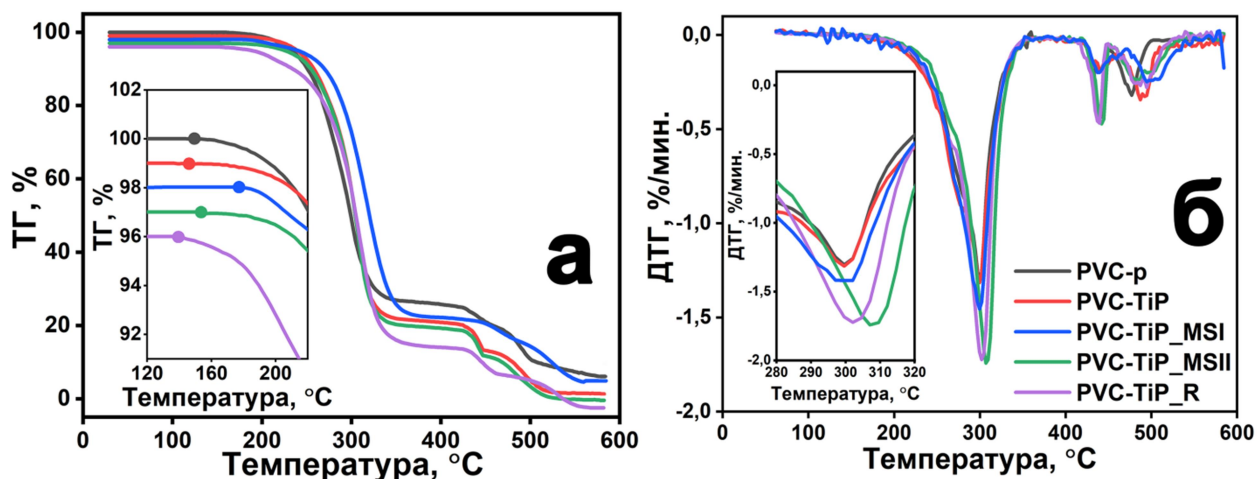


Рисунок 3.29 – Кривые (а) ТГ и (б) ДТГ композиций ПВХ с различными типами фосфата титана в качестве термостабилизатора

Таблица 3.6 – Данные термоанализа ПВХ образцов с содержанием фосфата титана в атмосфере воздуха

Образец	T_s , °C	T_{max} ДТГ, °C
PVC-p	149	300,0
PVC-p + TiP	147	299,8
PVC-p + TiP_R	139	306,1
PVC-p + TiP_MSI	<u>177</u>	301,7
PVC-p + TiP_MSII	154	<u>307,3</u>

Важнейшим свойством, обеспечивающим термостабилизирующую способность TiP, помимо химической нейтрализации выделяемого HCl и связи с полимерной цепью, является $S_{уд}$. Её низкие значения для микростержневого морфотипа (TiP_R) совпадают с малой температурой начала снижения массы (139 °C). Вместе с тем, высокие значения удельной поверхности TiP не обеспечили лучшие термостабилизирующие характеристики T_s и T_{max} . Наоборот, по последнему параметру эта добавка оказалась даже хуже контрольного образца. По-видимому, микропоры, обеспечивающие основной вклад в удельную поверхность, слишком малы

для полного контакта с большими макромолекулами полимера. Развитая поверхность иерархически-структурированных микросфер (TiP_MSI и TiP_MSII), обеспеченная ветвистыми чешуйками со средним значением удельной поверхности, оказалась оптимальной в обеспечении плотного контакта с полимером.

3.3.5 Исследование различных морфотипов фосфата титана в качестве электрохимической добавки электрохимических сенсоров

Электрохимические методы обладают рядом преимуществ: экономичность, стабильность, высокая чувствительность к анализам, простота в использовании и универсальность. Поэтому электрохимические методы исследования обрели популярность в фармацевтической и экологической сферах [257]. Ключевым компонентом электрохимической аналитической системы является электроактивная добавка, которая при наложении потенциала способна селективно и эффективно преобразовывать анализируемое вещество на поверхности с отрывом электрона (анодное окисление) или с передачей электрона (катодное восстановление). Основные требования к таким материалам включают химическую стабильность, кристалличность, разветвлённую поверхность и наличие электроактивных центров, участвующих в редокс-процессах.

Иерархически структурированные материалы, демонстрирующие более одного уровня структурной регулярности, как правило, обладают более высокой удельной поверхностью, мультимодальной пористостью, и, часто, анизотропией свойств: электропроводящих, сорбционных и механических. Более того, организованные или повторяющиеся фрагменты в иерархически структурированных материалах способствуют улучшению передачи заряда [197, 258]. В данной главе исследован широкий ряд морфотипов фосфата титана, включая иерархически-структурированные микросферы, для поиска связи электрокаталитических свойств с особенностями морфологии.

Электрохимическое исследование материалов с различной морфологией (TiP, TiP_MS и TiP_R) угольно-пастовым электродом (УПЭ) методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) в системе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ показало, что микросферические структуры (TiP_MS) демонстрируют наилучшие характеристики: минимальное сопротивление переносу заряда ($R_{\text{ct}} = 17 \text{ Ом}$ против 21 Ом для TiP) и повышенную эффективность, обусловленную их иерархической чешуйчатой структурой (Рисунок 3.30а, б). Подобная структура микросферического морфотипа, во-первых, создаёт предпосылки для более высокой удельной поверхности, а, во-вторых, разветвлённая структура пор улучшает массоперенос. Это в совокупности делает микросферические частицы (TiP_MS) перспективными кандидатами для электроактивных компонентов электрохимических сенсоров.

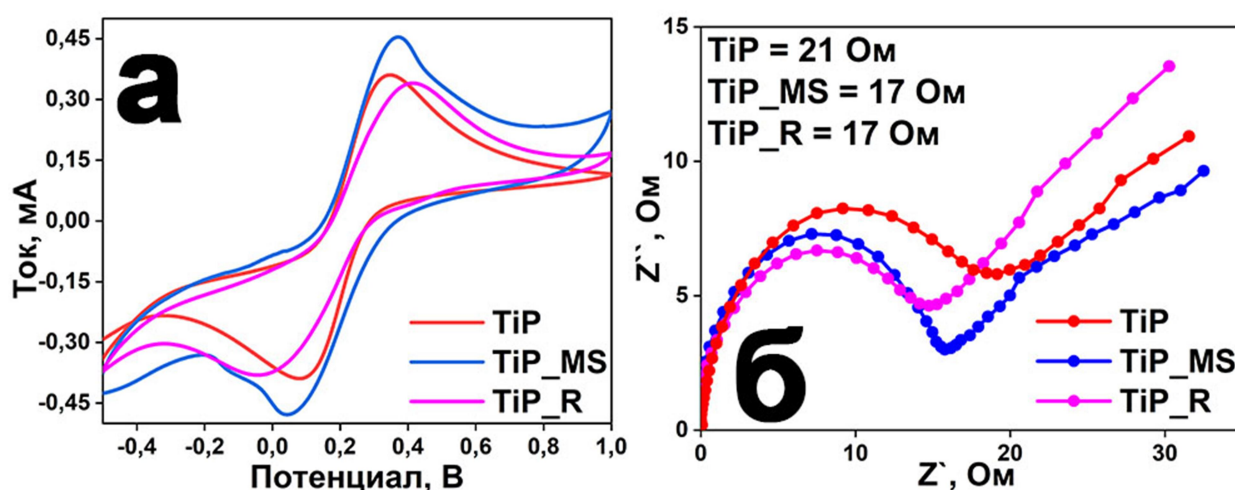


Рисунок 3.30 – (а) ЦВА окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{2+/3+}$ для УПЭ модифицированных TiP с различными морфотипами; (б) ЭИС для УПЭ модифицированных TiP с различными морфотипами

Электрохимическое исследование микросфер с размером микросфер от 4 до 15 мкм (Рисунок 31 а-д) методами ЦВА и ЭИС в системе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, представленное на Рисунок 31е, ж, выявило нетривиальную зависимость функциональных характеристик от размера сферических частиц.

Микросферы со средним размером демонстрируют наименьшее сопротивление переносу заряда. Скорее всего, высокоразвитая структура упорядоченных чешуек обеспечивает состав поверхности с лучшей адгезией ионов. Для мелких микросфер (~4 мкм) характерны редкие и изолированные чешуйки, с меньшей площадью контакта с электролитом.

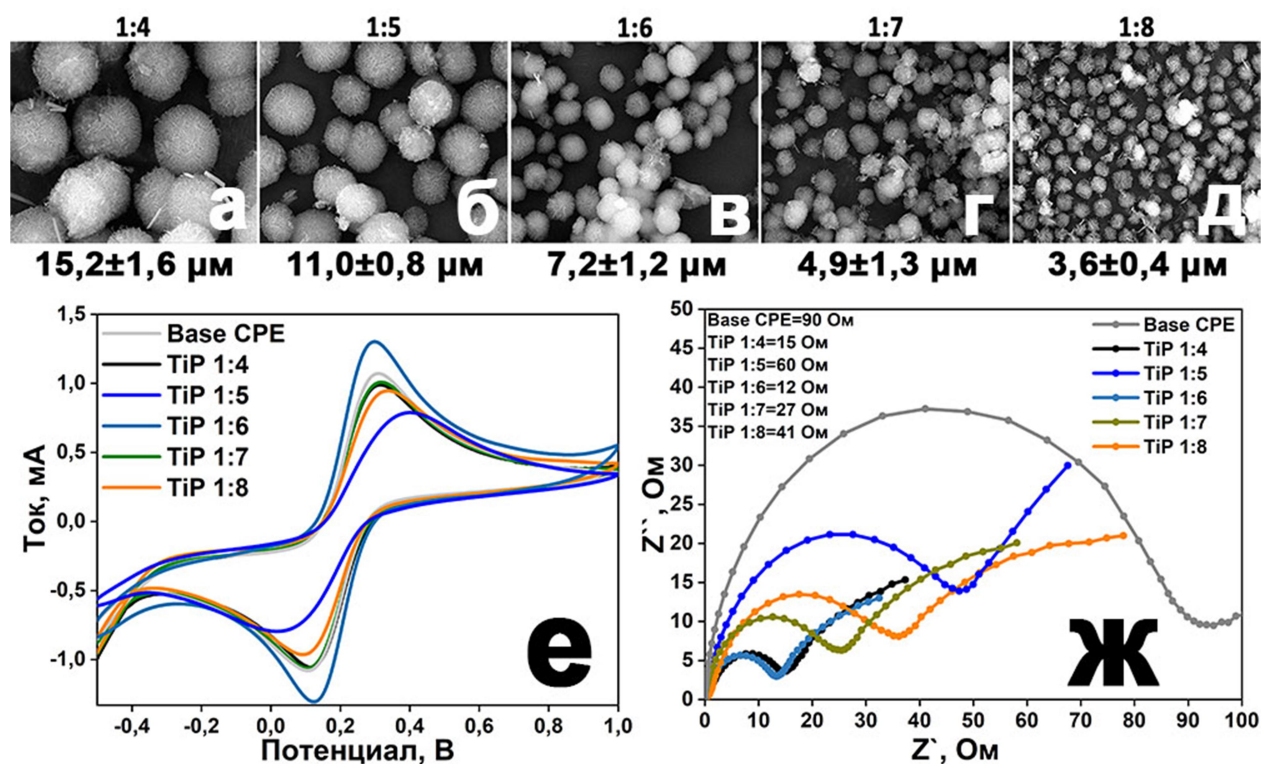


Рисунок 3.31 – (а-д) Различные размеры микросферического фосфата титана TiP 1:8-1:4; (е) ЦВА окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{2+/3+}$ для УПЭ модифицированных TiP 1:8-1:4; (г) ЭИС для УПЭ модифицированных TiP 1:8-1:4

Развитая система пор в больших микросферах неизбежно повышает диффузионный барьер для ионов, в отличие от микросфер малого размера. Оптимальная комбинация диффузионного и поверхностного факторов в микросферах TiP 1:6 предопределило оптимальный ток для микросфер, находящихся посередине размерного диапазона. Данный компромисс между поверхностной доступностью и иерархической сложностью делает

материалы со средним размером микросфер наиболее перспективными для практического применения в электрохимических сенсорах.

Для оптимизации количества модификатора в угольной пасте проведены дополнительные измерения ЭИС в паре $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ для УПЭ с различным содержанием TiP 1:6 к 5, 10, 15, 20 и 25%. Из результатов, представленных на Рисунке 3.32а-в, электрод УПЭ с 20% TiP 1:6 показал наименьшее значение $R_{\text{ct}} = 5 \text{ Ом}$, что означает, что это количество является наиболее подходящим для приготовления УПЭ модифицированного TiP 1:6.

Электрод с оптимальным содержанием электроактивной добавки испытан при различных скоростях развертки (10–200 мВ/с) в растворе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (Рисунок 3.32г). Увеличение логарифма скорости сканирования сопровождается линейным увеличением значений логарифма токов окисления в окислительно-восстановительной системе, с коэффициентом линейной регрессии $\approx 0,5$ (Рисунок 3.32д). Это значение характерно для процессов, контролируемых диффузией, что является дополнительным подтверждением ранее высказанной гипотезы о влиянии на процесс разветвленной иерархии пор. Диффузионный контроль процесса подтверждают линейной зависимостью катодного тока от квадратного корня скорости сканирования (Рисунок 3.32е). Таким образом, образец фосфата титана TiP_MS, полученный при исходном соотношении Ti:P равном 1:6, выбран для применения в электрохимической сенсорике и дальнейшего анализа реальных образцов.

Для оценки электроаналитических свойств синтезированных материалов проведено исследование их активности в отношении восстановления ФТД методом циклической вольтамперометрии. На Рисунке 3.33а представлены вольтамперограммы электродов 20% TiP/УПЭ в 1 ммоль/л растворе ФТД (БР, рН 2) при скорости сканирования 50 мВ/с и 20% содержания катализатора. Электрод демонстрирует чётко выраженный пик восстановления при $-0,2 \text{ В}$, отсутствующий при обратном сканировании, что свидетельствует о необратимом характере электрохимического процесса.

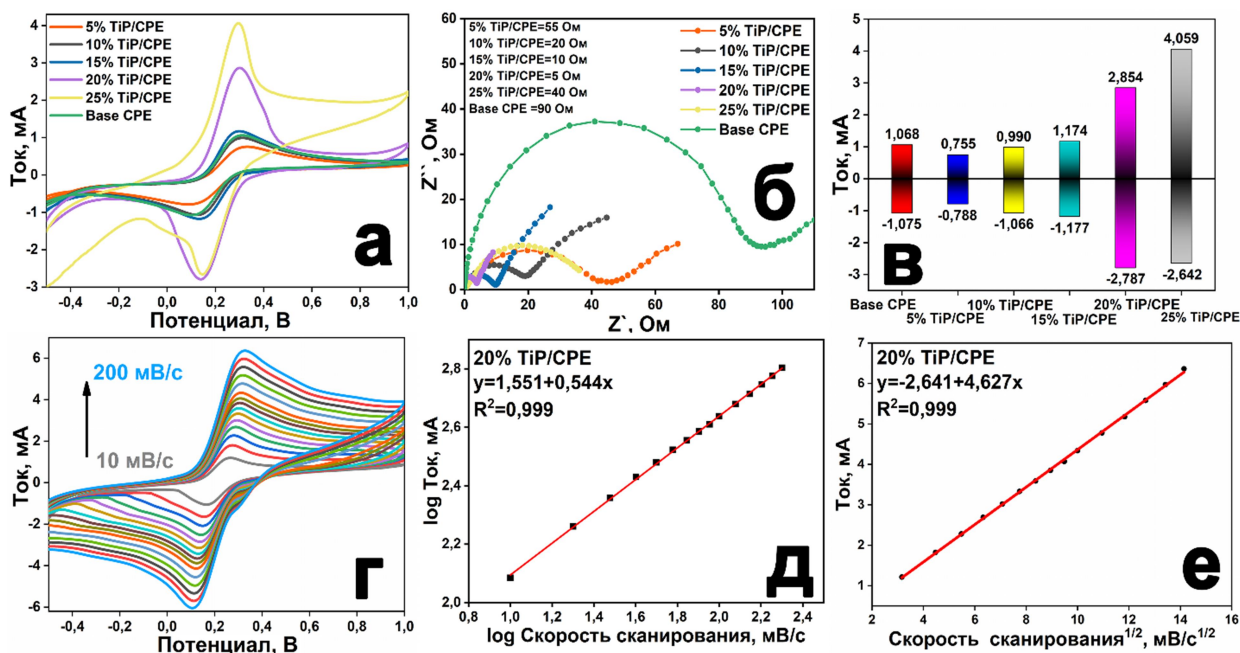


Рисунок 3.32 – (а) ЦВА-кривые в окислительно-восстановительной паре $\text{Fe}^{2+/3+}$ для УПЭ с различным содержанием ТiР 1:6: 5, 10, 15, 20 и 25%; (б) спектры ЭИС для УПЭ с различным содержанием ТiР 1:6 (5, 7, 10 и 15%); (в) токи окисления-восстановления для УПЭ с различным содержанием ТiР 1:6; (г) ЦВА в окислительно-восстановительной паре $\text{Fe}^{2+/3+}$ для УПЭ с 20% ТiР 1:6 при различных скоростях сканирования (10–200 мВ/с); (д) зависимость $\log(I_a)$ от $\log(v)$ для УПЭ с 20% ТiР 1:6; е) зависимость от I_a для УПЭ с 20% ТiР 1:6 от $v^{1/2}$

Для оптимизации условий электрохимического определения ФТД методом ЦВА исследовали влияние pH (2–6) в 1 М растворе аналита при скорости сканирования 50 мВ/с. Результаты представлены на Рисунке 3.33б, в. Наблюдают уменьшение тока восстановления при повышении pH от 2 до 4 с одновременным смещением потенциала в менее положительную область. Максимальный отклик получен при pH 2, тогда как при pH < 2 отмечено снижение сигнала и деградация аналитического пика. Данное значение определяет специфические электрохимические свойства нитрофурановых производных, определенными ранее, согласно которым нитрогруппа

претерпевает анодное восстановление с активным участием протонов среды [259].

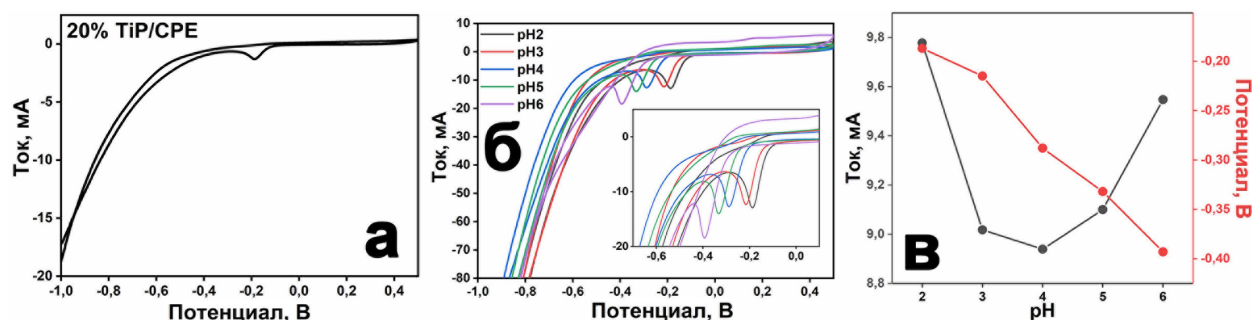


Рисунок 3.33 – (а) ЦВА 1 ммоль/л ФТД для 20% TiP/УПЭ при скорости сканирования 50 мВ/с, поддерживающий электролит БР рН 2; (б) ЦВА при скорости сканирования 50 мВ/с для 1 ммоль/л ФТД при 20% TiP/УПЭ в диапазоне рН 2–6; (в) зависимость максимального катодного тока и соответствующего ему потенциала от рН

Для разработки электроаналитической методики определения ФТД проведено сравнительное исследование импульсных методов: дифференциальной импульсной вольтамперометрии (ДИВА) и квадратно-волновой вольтамперометрии (КВВА). Из опробованных методов только КВВА продемонстрировало восстановление аналита на 20% TiP/УПЭ в растворе Бриттона-Робинсона (БР) при рН 2 (Рисунок 3.33а, б), что обусловило его выбор для дальнейших исследований. Последовательно оптимизированы амплитуда импульса (в диапазоне 10–100 мВ), частота (10–100 Гц) и приращение потенциала (2–16 мВ). Во время оптимизации одного параметра другие сохраняли постоянными. Получены следующие оптимальные значения: амплитуды импульса – 10 мВ, приращение импульса – 10 мВ, частоты – 10 Гц, которые использованы для разработки электроаналитического метода.

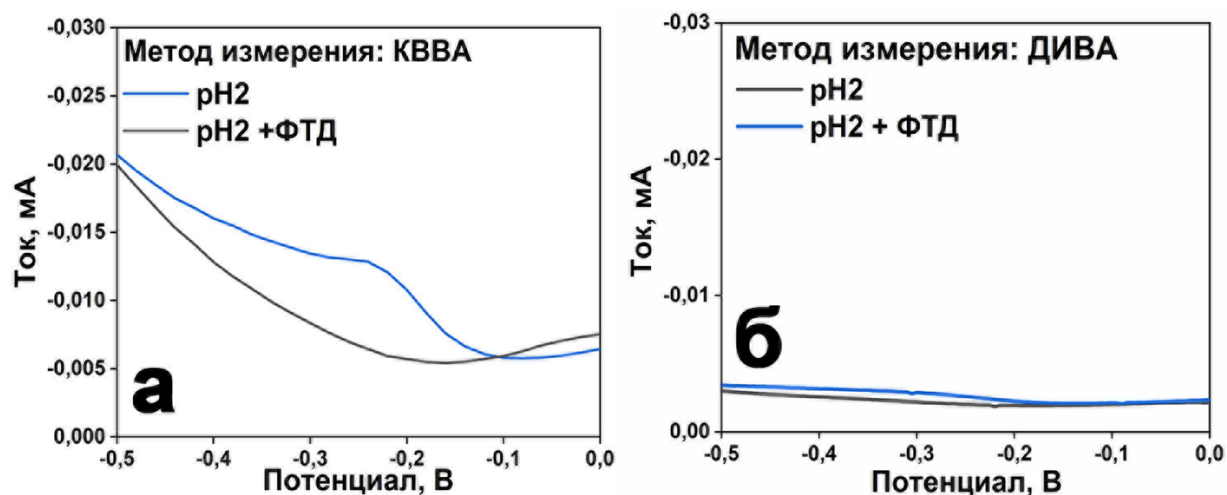


Рисунок 34 – (а) Катодные токи для 20% TiP/УПЭ, определенные методами KBVA и (б) ДИВА в 1 ммоль/л ФТД, БР pH 2

Исследование электрохимического отклика электрода 20% TiP/УПЭ на различные концентрации ФТД методом KBVA в оптимизированных условиях выявило линейную зависимость тока восстановления от концентрации: $I(\mu A) = 1,975 \cdot 10^{-3} + 2,844 \cdot 10^{-5} \times C(\text{мкМ})$ ($R^2=0,99$) (Рисунок 3.35а, б). Параметры калибровочной кривой – стандартное отклонение (δ) и угловой коэффициент (b), использованы для расчёта нижнего предела обнаружения (НПО, $3\delta/b$), и предела количественного определения (ПКО, $10\delta/b$). Рассчитанные НПО 0,035 мкМ и ПКО 0,105 мкМ, сопоставимы с аналитическими характеристиками ранее опубликованных электрохимических методов определения ФТД [260, 261].

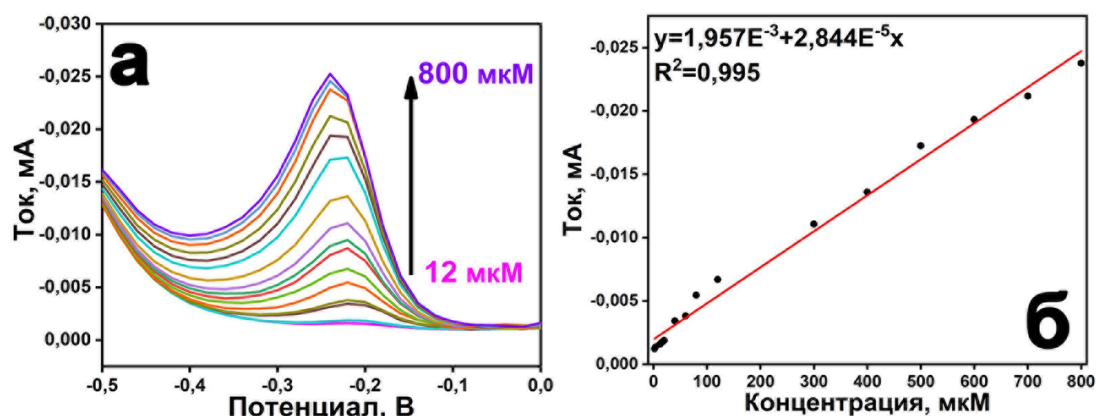


Рисунок 35 – (а) Вольтамперограммы КВВА, полученные для различных концентраций ФТД в оптимизированных экспериментальных условиях; (б) калибровочный график ФТД

Селективность разработанного сенсора 20% TiP/УПЭ исследована путём тестирования потенциальных мешающих агентов, включая распространённые в воде ионы и органические соединения (Рисунок 3.36). Результаты демонстрируют отличную избирательность датчика: все протестированные вещества (включая обычные ионы) не оказывают значительного влияния. Полученные данные подтверждают, что разработанный электрохимический сенсор обладает достаточной селективностью для практического применения в мониторинге ФТД в водных системах.

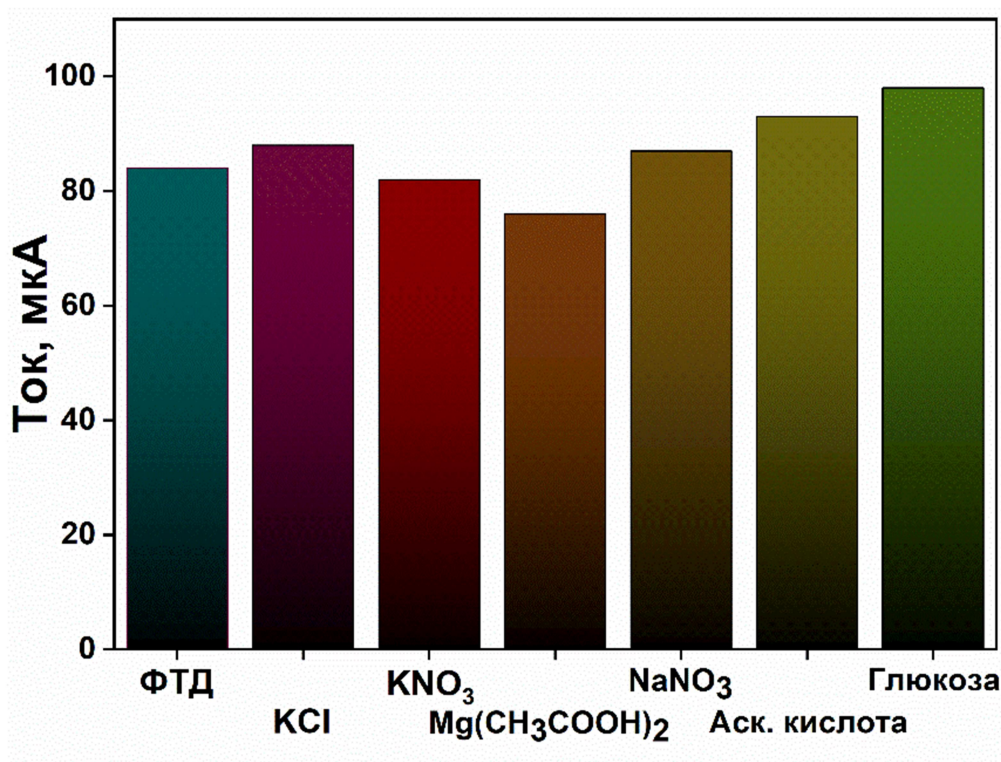


Рисунок 3.36 – Значения отклика 20% TiP/УПЭ в 1 ммоль/л ФТД с учетом и без учета мешающих агентов

Проверка воспроизводимости для трех последовательных измерений при концентрации 60 мкМ показала стандартное отклонение (СО) 7,7 % (Рисунок 3.37а). Исследования стабильности в течение недели (1 день, 3 день и 7 день) для 60 мкМ раствора подтвердили сохранение отклика электрода (СО = 10,1%) (Рисунок 3.37а, б). Полученные результаты, свидетельствуют о надёжности разработанного метода для количественного определения ФТД, что обусловлено оптимальной структурой материала и его электрокаталитическими свойствами.

Практическая применимость датчика проверена на электроде 20% TiP/УПЭ в оптимизированных условиях для определения концентрации ФТД. Выбрано два типа проб: водопроводная вода и раствор искусственной мочи. Образцы проанализированы в соответствии с разработанной методикой электрохимического анализа. Образцы разбавляли буфером БР при рН 2 в соотношении 1:1 и тестировали напрямую. Важнейшей

характеристикой аналитического метода является степень извлечения, которую для исследуемого электрода определяли путём добавления стандартного раствора ФТД до концентраций 60, 80 и 100 мкМ. Полученные вольтамперограммы приведены на Рисунке 3.37в, г, а результаты измерения реальных образцов приведены в Таблице 3.7. Степени извлечения реальных образцов сопоставимы с добавленным количеством ФТД, при этом результаты составили от 97 до 109%, и эти результаты доказывают, что предлагаемый датчик можно успешно применять для мониторинга ФТД.

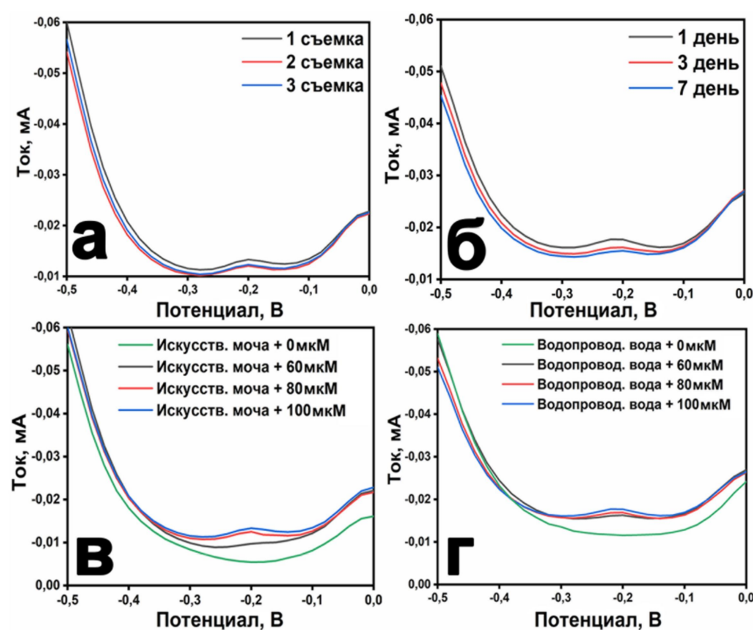


Рисунок 3.37 – (а) Воспроизводимость, (б) стабильность обнаружения; степень извлечения ФТД в пробах: (в) искусственной мочи, (г) водопроводной воды

Таблица 3.7 – Результаты определения ФТД и исследования степени его извлечения в образцах в режиме реального времени

Реальный образец	60 мкМ	Степень извлечения, %	80 мкМ	Степень извлечения, %	100 мкМ	Степень извлечения, %
Калибровочная кривая	-0,0074	-	-0,0132	-	-0,0144	-
Водопроводная вода	-0,0075	101	-0,0136	103	-0,0140	97
Искусственная моча	-0,0076	103	-0,0131	99	-0,0157	109

Микросферический фосфат титана сложного состава и иерархической структуры, служит превосходной электроактивной добавкой для электрода из угольной пасты. Наилучшие электрохимические характеристики продемонстрировал образец TiP 1:6 со средним размером микросфер (~8 мкм), обладающий минимальным сопротивлением переносу заряда ($R_{ct} = 12 \text{ Ом}$) и максимальным током окисления ($I = 1,37 \text{ мА}$) в растворе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Этот результат объяснен оптимальным сочетанием состава поверхности, обеспечивающим низкое сопротивление переносу заряда и эффективную диффузию реагентов к поверхности. Для мелкодисперсных микросфер (~4 мкм, $R_{ct} = 41 \text{ Ом}$), характерны редкие чешуйки малого размера, в то время как для крупных микросфер (~15 мкм, $R_{ct} = 15 \text{ Ом}$), характерна разветвленная структура чешуек. Небольшие размеры чешуек малых микросфер не обеспечивают достаточного контакта поверхности с электролитом, а развитая иерархическая структура больших микросфер повышает диффузионный барьер аналита к поверхности. Срединный размер TiP 1:6 достигает баланса между этими двумя факторами, обеспечивая максимальный ток и минимальное сопротивление переносу заряда. Такая морфология делает данные образцы наиболее перспективными для разработки высокочувствительных электрохимических сенсоров.

В результате предложен аналитический метод определения фуралтодона с хорошими аналитическими параметрами: НПО = 0,035 мкМ, линейным рабочим диапазоном 12–800 мкМ и высокой селективностью. Измерения реальных образцов показали, что данный материал обладает большим потенциалом применения как электрохимический сенсор в исследовательских, так и в коммерческих целях.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что в гидротермальных условиях эволюция фосфата титана проходит через морфотипы без выраженной морфологии, микросферический и микростержневой. Размер иерархически-структурированных микросфер фосфата титана регулируется термодинамическими параметрами гидротермального синтеза по механизму перерастворения/осаждения Оствальда. При высокой концентрации фосфорной кислоты с увеличением времени и температуры синтеза наблюдается уменьшение размера микросфер, связанное с упрощением/примитивизацией иерархической структуры.

2. Определено, что частицы без выраженной морфологии рентгеноаморфны. Иерархически структурированные микросферы преимущественно имеют состав $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, с увеличением времени гидротермального синтеза кристаллизующийся в $\text{Ti}_6\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PO}_4)_7 \cdot (\text{H}_3\text{O})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полный переход в который соответствует формированию микростержневого морфотипа.

3.1 Высокая удельная поверхность аморфного морфотипа, по сравнению с его микросферическим и микростержневыми аналогами, обусловленная преимущественно микропорами, обеспечивает его преимущество в гетерогенном катализе этерификации адипиновой кислоты.

3.2 Более высокая термостабилизация ПВХ микросферами фосфата титана, по сравнению с аморфным и микростержневым морфотипами, обусловлена их чешуйчатым строением, обеспечивающим плотный контакт с полимером. Микропоры аморфного морфотипа слишком малы для контакта макромолекул полимера с поверхностью термостабилизатора, а малая

удельная поверхность микростержневого фосфата титана не позволяет в достаточной степени ингибировать процессы термодеструкции.

3.3 Для микросферического фосфата титана наибольшая электроактивность средних (8 мкм) по размеру микросфер обусловлена оптимумом между поверхностной доступностью, характерной для малых (4 мкм) микросфер с редкими и крупными чешуйками и развитой поверхностью сети более тонких чешуек, приводящей к диффузионному ограничению в крупных микросферах (15 мкм).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Deville, S. Freezing as a path to build complex composites / S. Deville, E. Saiz, R. K. Nalla, A. P. Tomsia // *Science*. – 2006. – Vol. 311. – № 5760. – P. 515-518.
2. Yang, X.-Y. Hierarchically porous materials: synthesis strategies and structure design / X.-Y. Yang, L.-H. Chen, Y. Li et al. // *Chem. Soc. Rev.* – 2017. – Vol. 46. – № 2. – P. 481-558
3. Zheng, Y.-Z. Dual interfacial modifications of hierarchically structured iodine-doped ZnO photoanodes for high-efficiency dye-sensitized solar cells / Y.-Z. Zheng, J.-X. Zhao, S.-Q. Bi et al. // *Electrochimica Acta*. – 2015. – Vol. 157. – P. 258-265.
4. Hasegawa, G. Hierarchically porous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials for Li- and Na-ion batteries: Effects of nanoarchitectural design and temperature dependence of the rate capability / G. Hasegawa, K. Kanamori, T. Kiyomura et al. // *Advanced Energy Materials*. – 2015. – Vol. 5. – № 1. – P. 1400730.
5. Yan, Y. A sandwich-like hierarchically porous carbon/graphene composite as a high-performance anode material for sodium-ion batteries / Y. Yan, Y.X. Yin, Y.G. Guo, L.J. Wan // *Advanced Energy Materials*. – 2014. – Vol. 4. – № 8. – P. 1301584.
6. Shi, L. In situ fabrication of three-dimensional graphene films on gold substrates with controllable pore structures for high-performance electrochemical sensing / L. Shi, Z. Chu, Y. Liu et al. // *Advanced Functional Materials*. – 2014. – Vol. 24. – № 44. – P. 7032-7041.
7. Bai, S. Synthesis mechanism and gas-sensing application of nanosheet-assembled tungsten oxide microspheres / S. Bai, K. Zhang, L. Wang et al. // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – Vol. 2. – № 21. – P. 7927-7934.
8. Kuang, J. A hierarchically structured graphene foam and its potential as a large-scale strain-gauge sensor / J. Kuang, L. Liu, Y. Gao et al. // *Nanoscale*. – 2013. – Vol. 5. – № 24. – P. 12171-12177.
9. Xiao, L. Colorimetric Biosensor for Detection of Cancer Biomarker by Au

Nanoparticle-Decorated Bi₂Se₃ Nanosheets / L. Xiao, A. Zhu, Q. Xu et al. // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2017. – Vol. 9. – № 8. – P. 6931-6940.

10. Zhong, W. Base-free oxidation of alcohols to esters at room temperature and atmospheric conditions using nanoscale Co-based catalysts / W. Zhong, H. Liu, C. Bai et al. // ACS Catalysis. – 2015. – Vol. 5. – № 3. – P. 1850-1856.

11. Sun, Q. Organosilane surfactant-directed synthesis of hierarchical porous SAPO-34 catalysts with excellent MTO performance / Q. Sun, N. Wang, D. Xi et al. // Chemical Communications. – 2014. – Vol. 50. – № 49. – P. 6502-6505.

12. Ishihara, A. Preparation and reactivity of hierarchical catalysts in catalytic cracking / A. Ishihara // Fuel Processing Technology. – 2019. – Vol. 194 – P. 106116.

13. Li, X. Hierarchical photocatalysts / X. Li, J. Yu, M. Jaroniec // Chemical Society Reviews. – 2016. – Vol. 45. – P. 2603-2636.

14. Chen, Z. 3D hierarchical porous structured carbon nanotube aerogel-supported Sn spheroidal particles: An efficient and selective catalyst for electrochemical reduction of CO₂ to formate / Z. Chen, S. Yao, L. Liu // Journal of Materials Chemistry A. – 2017. – Vol. 5. – № 47. – P. 24651-24656.

15. Wang, S. D. Improving Antibacterial Activity and Biocompatibility of Bioinspired Electrospinning Silk Fibroin Nanofibers Modified by Graphene Oxide / S. D. Wang, Q. Ma, K. Wang, H. W. Chen // ACS Omega. – 2017. – Vol. 3. – № 1. – P. 406-413.

16. Tsujimura, S. Exceptionally high glucose current on a hierarchically structured porous carbon electrode with «wired» flavin adenine dinucleotide-dependent glucose dehydrogenase / S. Tsujimura, K. Murata, W. Akatsuka // Journal of the American Chemical Society. – 2014. – Vol. 136. – № 41. – P. 14432-14437.

17. Davis, S.C. Rapid flow-through biocatalysis with high surface area, enzyme-loaded carbon and gold-bearing diatom frustule replicas / S.C. Davis, V.C. Sheppard, G. Begum et al. // Advanced Functional Materials. – 2013. – Vol. 23. – № 36. – P. 4611-4620.

18. Liu, J. Uniform core-shell titanium phosphate nanospheres with orderly open nanopores: A highly active Brønsted acid catalyst / J. Liu, X. Wei, Y. Yu et al. // *Chemical Communications*. – 2010. – Vol. 46. – № 10. – P. 1670-1672
19. Santos-Peña, J. Increasing the electrochemical activity of transition metal phosphates in lithium cells by treatment with intimate carbon: The case of titanium phosphate / J. Santos-Peña, P. Soudan, M. Cruz-Yusta, S. Franger // *Electrochimica Acta*. – 2006. – Vol. 51. – № 23. – P. 4841-4849.
20. Cheng, P. Promoting effect of layered titanium phosphate on the electrochemical and photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells / P. Cheng, R. Chen, J. Wang et al. // *Nanoscale Research Letters*. – 2010. – Vol. 5. – № 8. – P. 1313.
21. Hayashi, A. Intercalation of 2-Aminoethanethiol into Layered Titanium Phosphate and Its Adsorption of Heavy Metal Ions / A. Hayashi, H. Nakayama, M. Tsuchiko // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 2002. – Vol. 75. – № 9. – P. 1991-1996.
22. Xu, Y. Chapter 19 - Hierarchical Materials / Y. Xu // *Modern Inorganic Synthetic Chemistry (Second Edition)* / R. Xu, Y. Xu eds. . – Amsterdam : Elsevier, 2017. – P. 545-574.
23. Chen, L.-H. Hierarchy in materials for maximized efficiency / L.-H. Chen, Y. Li, B.-L. Su // *National Science Review*. – 2020. – Vol. 7. – № 11. – P. 1626-1630.
24. Sonali Sri Durga, C. Performance studies on rate of self healing in bio concrete / C. Sonali Sri Durga, N. Ruben, M. Sri Rama Chand, C. Venkatesh // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – Vol. 27. – P. 158-162.
25. Sarkar, M. Bio-concrete: Unveiling self-healing properties beyond crack-sealing / M. Sarkar, M. Maiti, S. Xu, S. Mandal // *Journal of Building Engineering*. – 2023. – Vol. 74. – P. 106888.
26. Sing K.S.W. Characterization Of Porous Solids: An Introductory Survey // *Characterization of Porous Solids II* / под ред. Rodriguez-Reinoso F. и др. Elsevier, 1991. Vol. 62. P. 1–9.

27. Zdravkov, B. Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective / B. Zdravkov, J. Čermák, M. Šefara, J. Janků // *Open Chemistry*. – 2007. – Vol. 5. – № 2. – P. 385-395.
28. Rahman, M.M. A Statistical Approach to Determine Optimal Models for IUPAC-Classified Adsorption Isotherms / M.M. Rahman, M. Muttakin, A. Pal et al. // *Energies*. – 2019. – Vol. 12. – № 23. – P. 4565.
29. Bai, R. Creating Hierarchical Pores in Zeolite Catalysts / R. Bai, Y. Song, Y. Li, J. Yu // *Trends in Chemistry*. – 2019. – Vol. 1. – № 6. – P. 601-611.
30. Parlett, C.M.A. Hierarchical porous materials: catalytic applications / C.M.A. Parlett, K. Wilson, A.F. Lee // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – Vol. 42. – № 9. – P. 3876-3893.
31. Wang, K. A dual templating route to three-dimensionally ordered mesoporous carbon nanonetworks: tuning the mesopore type for electrochemical performance optimization / K. Wang, J. Zhang, W. Xia et al. // *J. Mater. Chem. A*. – 2015. – Vol. 3. – № 37. – P. 18867-18873.
32. Xu, D. π - π interaction of aromatic groups in amphiphilic molecules directing for single-crystalline mesostructured zeolite nanosheets. / D. Xu, Y. Ma, Z. Jing et al. // *Nature communications*. – 2014. – Vol. 5. – P. 4262.
33. Shimomura, M. Bottom-up strategy of materials fabrication: a new trend in nanotechnology of soft materials / M. Shimomura, T. Sawadaishi // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – 2001. – Vol. 6. – № 1. – P. 11-16.
34. Biswas, A. Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects / A. Biswas, I.S. Bayer, A.S. Biris et al. // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2012. – Vol. 170. – № 1. – P. 2-27.
35. Palagati, S. Advanced Materials Synthesis by Top-Down and Bottom-Up Approaches / S. Palagati, R. Kudamala, S. Satyanarayana et al. – 2024. – P. 201-221.
36. Fu, X. Top-down fabrication of shape-controlled, monodisperse nanoparticles for biomedical applications / X. Fu, J. Cai, X. Zhang et al. //

Advanced Drug Delivery Reviews. – 2018. – Vol. 132. – P. 169-187.

37. Peng, M. 3D Printing of Ultralight Biomimetic Hierarchical Graphene Materials with Exceptional Stiffness and Resilience / M. Peng, Z. Wen, L. Xie et al. // Advanced Materials. – 2019. – Vol. 31. – № 35. – P. 1902930.

38. Liu, Y. Templated synthesis of nanostructured materials / Y. Liu, J. Goebel, Y. Yin // Chem. Soc. Rev. – 2013. – Vol. 42. – № 7. – P. 2610-2653.

39. Holland, B.T. Synthesis of Macroporous Minerals with Highly Ordered Three-Dimensional Arrays of Spheroidal Voids / B.T. Holland, C.F. Blanford, A. Stein // Science. – 1998. – Vol. 281. – № 5376. – P. 538-540.

40. Wijnhoven, J.E.G.J. Preparation of Photonic Crystals Made of Air Spheres in Titania / J.E.G.J. Wijnhoven, W.L. Vos // Science. – 1998. – Vol. 281. – № 5378. – P. 802-804.

41. Zakhidov, A.A. Carbon Structures with Three-Dimensional Periodicity at Optical Wavelengths / A.A. Zakhidov, R.H. Baughman, Z. Iqbal et al. // Science. – 1998. – Vol. 282. – № 5390. – P. 897-901.

42. Geng, Y. Shape effects of filaments versus spherical particles in flow and drug delivery / Y. Geng, P. Dalhaimer, S. Cai et al. // Nature Nanotechnology. – 2007. – Vol. 2. – № 4. – P. 249-255.

43. Kwak, E.S. Compact Inverse-Opal Electrode Using Non-Aggregated TiO₂ Nanoparticles for Dye-Sensitized Solar Cells / E.S. Kwak, W. Lee, N.-G. Park et al. // Advanced Functional Materials. – 2009. – Vol. 19. – № 7. – P. 1093-1099.

44. Norris, D.J. Synthesis of Photonic Crystals for Optical Wavelengths from Semiconductor Quantum Dots / D.J. Norris // Advanced Materials. – Vol. 11. – № 2. – P. 165-169.

45. Sanders, J. V. Ordered arrangements of spheres of two different sizes in opal / J. V Sanders, M.J. Murray // Nature. – 1978. – Vol. 275. – № 5677. – P. 201-203.

46. Eldridge, M.D. Entropy-driven formation of a superlattice in a hard-sphere binary mixture / M.D. Eldridge, P.A. Madden, D. Frenkel // Nature. – 1993. – Vol. 365. – № 6441. – P. 35-37

47. Velikov, K.P. Layer-by-Layer Growth of Binary Colloidal Crystals / K.P.

- Velikov, C.G. Christova, R.P.A. Dullens, A. van Blaaderen // *Science*. – 2002. – Vol. 296. – № 5565. – P. 106-109.
48. Li, X. Synthesis and morphology control of ZnO nanostructures in microemulsions / X. Li, G. He, G. Xiao et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2009. – Vol. 333. – № 2. – P. 465-473.
49. Cheetham, A.K. Open-Framework Inorganic Materials / A.K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1999. – Vol. 38. – № 22. – P. 3268-3292.
50. Xu, L. Metal Sphere Photonic Crystals by Nanomolding / L. Xu, W. Zhou, M.E. Kozlov et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – Vol. 123. – № 4. – P. 763-764.
51. Wang, J. Preparation of Multilayered Trimodal Colloid Crystals and Binary Inverse Opals / J. Wang, Q. Li, W. Knoll, U. Jonas // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – Vol. 128. – № 49. – P. 15606-15607.
52. Fan, W. Hierarchical nanofabrication of microporous crystals with ordered mesoporosity / W. Fan, M.A. Snyder, S. Kumar et al. // *Nature Materials*. – 2008. – Vol. 7. – № 12. – P. 984-991.
53. Tatsuda, N. Synthesis of Highly Monodispersed Mesoporous Tin Oxide Spheres / N. Tatsuda, T. Nakamura, D. Yamamoto et al. // *Chemistry of Materials*. – 2009. – Vol. 21. – № 21. – P. 5252-5257.
54. Roy, R. Ceramics by the Solution-Sol-Gel Route / R. Roy // *Science*. – 1987. – Vol. 238. – № 4834. – P. 1664-1669.
55. Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres / A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak et al. // *Nature*. – 2000. – Vol. 405. – № 6785. – P. 437-440.
56. Braun, P. V. Electrochemically grown photonic crystals / P. V Braun, P. Wiltzius // *Nature*. – 1999. – Vol. 402. – № 6762. – P. 603-604.
57. Wu, L. Hierarchically structured porous materials: synthesis strategies and applications in energy storage / L. Wu, Y. Li, Z. Fu, B.-L. Su // *National Science Review*. – 2020. – Vol. 7. – № 11. – P. 1667-1701.

58. Marlow, F. Engineering Nanoarchitectures for Photonic Crystals / F. Marlow, W. Dong // *ChemPhysChem*. – 2003. – Vol. 4. – № 6. – P. 549-554.
59. Stein, A. Morphological Control in Colloidal Crystal Templating of Inverse Opals, Hierarchical Structures, and Shaped Particles / A. Stein, F. Li, N.R. Denny // *Chemistry of Materials*. – 2008. – Vol. 20. – № 3. – P. 649-666.
60. Subramanian, G. Ordered Macroporous Materials by Colloidal Assembly: A Possible Route to Photonic Bandgap Materials / G. Subramanian, V.N. Manoharan, J.D. Thorne, D.J. Pine // *Advanced Materials*. – 1999. – Vol. 11. – № 15. – P. 1261-1265.
61. Velev, O.D. A class of porous metallic nanostructures / O.D. Velev, P.M. Tessier, A.M. Lenhoff, E.W. Kaler // *Nature*. – 1999. – Vol. 401. – № 6753. – P. 548.
62. Smarsly, B. Block Copolymer Assemblies as Templates for the Generation of Mesoporous Inorganic Materials and Crystalline Films / B. Smarsly, M. Antonietti // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2006. – Vol. 2006. – № 6. – P. 1111-1119.
63. Zhou, Y. A Series of Highly Ordered, Super-Microporous, Lamellar Silicas Prepared by Nanocasting with Ionic Liquids / Y. Zhou, M. Antonietti // *Chemistry of Materials*. – 2004. – Vol. 16. – № 3. – P. 544-550.
64. Antonietti, M. Ionic liquids for the convenient synthesis of functional nanoparticles and other inorganic nanostructures. / M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly, Y. Zhou // *Angewandte Chemie (International ed. in English)*. – 2004. – Vol. 43. – № 38. – P. 4988-4992.
65. Zhou, Y. Preparation of Highly Ordered Monolithic Super-Microporous Lamellar Silica with a Room-Temperature Ionic Liquid as Template via the Nanocasting Technique / Y. Zhou, M. Antonietti // *Advanced Materials*. – 2003. – Vol. 15. – № 17. – P. 1452-1455.
66. Ivanova, A. Tailoring the Morphology of Mesoporous Titania Thin Films through Biotemplating with Nanocrystalline Cellulose / A. Ivanova, D. Fattakhova-Rohlfing, B.E. Kayaalp et al. // *Journal of the American Chemical*

Society. – 2014. – Vol. 136. – № 16. – P. 5930-5937.

67. Smarsly, B. Highly Crystalline Cubic Mesoporous TiO_2 with 10-nm Pore Diameter Made with a New Block Copolymer Template / B. Smarsly, D. Grosso, T. Brezesinski et al. // *Chemistry of Materials*. – 2004. – Vol. 16. – № 15. – P. 2948-2952.

68. Fattakhova-Rohlfing, D. Highly Organized Mesoporous TiO_2 Films with Controlled Crystallinity: A Li-Insertion Study / D. Fattakhova-Rohlfing, M. Wark, T. Brezesinski et al. // *Advanced Functional Materials*. – 2007. – Vol. 17. – № 1. – P. 123-132.

69. Wang, Y. Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite nanopowders using cationic surfactant as a template / Y. Wang, S. Zhang, K. Wei et al. // *Materials Letters*. – 2006. – Vol. 60. – № 12. – P. 1484-1487.

70. Sun, G. Anionic surfactant-assisted hydrothermal synthesis of high-aspect-ratio ZnO nanowires and their photoluminescence property / G. Sun, M. Cao, Y. Wang et al. // *Materials Letters*. – 2006. – Vol. 60. – № 21. – P. 2777-2782.

71. Qu, L. Hydrothermal synthesis of alumina nanotubes templated by anionic surfactant / L. Qu, C. He, Y. Yang et al. // *Materials Letters*. – 2005. – Vol. 59. – № 29. – P. 4034-4037.

72. Langevin, D. Micelles and Microemulsions / D. Langevin // *Annual Review of Physical Chemistry*. – 1992. – Vol. 43. – № Volume 43,. – P. 341-369.

73. Su, Y. Synthesis of Hierarchical Hollow Silica Microspheres Containing Surface Nanoparticles Employing the Quasi-Hard Template of Poly(4-vinylpyridine) Microspheres / Y. Su, R. Yan, M. Dan et al. // *Langmuir*. – 2011. – Vol. 27. – № 14. – P. 8983-8989.

74. Petkovich, N.D. Controlling macro- and mesostructures with hierarchical porosity through combined hard and soft templating / N.D. Petkovich, A. Stein // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – Vol. 42. – № 9. – P. 3721-3739.

75. Deville, S. Freeze-Casting of Porous Ceramics: A Review of Current Achievements and Issues / S. Deville // *Advanced Engineering Materials*. – 2008. – Vol. 10. – № 3. – P. 155-169.

76. Scotti, K.L. Freeze casting – A review of processing, microstructure and properties via the open data repository, FreezeCasting.net / K.L. Scotti, D.C. Dunand // *Progress in Materials Science*. – 2018. – Vol. 94. – P. 243-305.
77. Deville, S. Freezing Colloids: Observations, Principles, Control, and Use / S. Deville // *Engineering Materials and Processes*. – 2017. – P. 171-427.
78. Zhang, H. Introduction to Freeze-drying and Ice Templating / H. Zhang / Wiley Online Books. – 2018. – P. 1-27.
79. Zhang, H. Aligned Porous Structures by Directional Freezing / H. Zhang, A.I. Cooper // *Advanced Materials*. – 2007. – Vol. 19. – № 11. – P. 1529-1533.
80. Fukasawa, T. Pore structure of porous ceramics synthesized from water-based slurry by freeze-dry process / T. Fukasawa, Z.-Y. Deng, M. Ando et al. // *Journal of Materials Science*. – 2001. – Vol. 36. – № 10. – P. 2523-2527.
81. Zhang, H. Aligned two- and three-dimensional structures by directional freezing of polymers and nanoparticles / H. Zhang, I. Hussain, M. Brust et al. // *Nature Materials*. – 2005. – Vol. 4. – № 10. – P. 787-793.
82. Butler, M.F. Instability Formation and Directional Dendritic Growth of Ice Studied by Optical Interferometry / M.F. Butler // *Crystal Growth & Design*. – 2001. – Vol. 1. – № 3. – P. 213-223.
83. Soai, K. Asymmetric autocatalysis and amplification of enantiomeric excess of a chiral molecule / K. Soai, T. Shibata, H. Morioka, K. Choji // *Nature*. – 1995. – Vol. 378. – № 6559. – P. 767-768.
84. Gandolfo, F.G. Interbubble Gas Diffusion and the Stability of Foams / F.G. Gandolfo, H.L. Rosano // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1997. – Vol. 194. – № 1. – P. 31-36.
85. Beozzo, C.C. Liquid Foam Templates Associated with the Sol-Gel Process for Production of Zirconia Ceramic Foams / C.C. Beozzo, M.A. Alves-Rosa, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli // *Materials*. – 2013. – Vol. 6. – № 5. – P. 1967-1979.
86. Carn, F. Inorganic monoliths hierarchically textured via concentrated direct emulsion and micellar template / F. Carn, A. Colin, M.-F. Achard et al. // *J. Mater. Chem.* – 2004. – Vol. 14. – P. 1370-1376.

87. Carn, F. Rational Design of Macrocellular Silica Scaffolds Obtained by a Tunable Sol–Gel Foaming Process / F. Carn, A. Colin, M.-F. Achard et al. // *Advanced Materials*. – 2004. – Vol. 16. – № 2. – P. 140-144.
88. Hall, S.R. A novel route to highly porous bioactive silica gels / S.R. Hall, D. Walsh, D. Green et al. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2003. – Vol. 13. – № 2. – P. 186-190.
89. Orilall, M.C. Highly Crystalline Inverse Opal Transition Metal Oxides via a Combined Assembly of Soft and Hard Chemistries / M.C. Orilall, N.M. Abrams, J. Lee et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130. – № 28. – P. 8882-8883.
90. Mayoral, R. 3D Long-range ordering in ein SiO₂ submicrometer-sphere sintered superstructure / R. Mayoral, J. Requena, J.S. Moya et al. // *Advanced Materials*. – 1997. – Vol. 9. – № 3. – P. 257-260.
91. Toberer, E.S. Template-Free Routes to Macroporous Monoliths of Nickel and Iron Oxides: Toward Porous Metals and Conformally Coated Pore Walls / E.S. Toberer, A. Joshi, R. Seshadri // *Chemistry of Materials*. – 2005. – Vol. 17. – № 8. – P. 2142-2147.
92. Toberer, E.S. Macroporous Manganese Oxides with Regenerative Mesopores / E.S. Toberer, T.D. Schladt, R. Seshadri // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – Vol. 128. – № 5. – P. 1462-1463.
93. Valtchev, V. High Energy Ion Irradiation-Induced Ordered Macropores in Zeolite Crystals / V. Valtchev, E. Balanzat, V. Mavrodinova et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133. – № 46. – P. 18950-18956.
94. Toberer, E.S. Template-free routes to porous inorganic materials / E.S. Toberer, R. Seshadri // *Chemical Communications*. – 2006. – № 30. – P. 3159-3165.
95. Su, B.-L. Hierarchical Multimodal Mesoporous Carbon Materials with Parallel Macrochannels / B.-L. Su, A. Vantomme, L. Surahy et al. // *Chemistry of Materials*. – 2007. – Vol. 19. – № 13. – P. 3325-3333.
96. Vantomme, A. Self-formation of hierarchical micro-meso-macroporous

structures: Generation of the new concept “Hierarchical Catalysis” / A. Vantomme, A. Léonard, Z.-Y. Yuan, B.-L. Su // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2007. – Vol. 300. – № 1. – P. 70-78.

97. Léonard, A. Hierarchical aluminosilicate macrochannels with structured mesoporous walls: Towards a single catalyst for multistep reactions / A. Léonard, B.-L. Su // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2007. – Vol. 300. – № 1. – P. 129-135.

98. Tidahy, H.L. New Pd/hierarchical macro-mesoporous ZrO_2 , TiO_2 and ZrO_2 - TiO_2 catalysts for VOCs total oxidation / H.L. Tidahy, S. Siffert, J.-F. Lamonier et al. // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – Vol. 310. – P. 61-69.

99. Tidahy, H.L. Nanostructured macro-mesoporous zirconia impregnated by noble metal for catalytic total oxidation of toluene / H.L. Tidahy, M. Hosseini, S. Siffert et al. // *Catalysis Today*. – 2008. – Vol. 137. – № 2. – P. 335-339.

100. Yuan, Z.-Y. Marvelous self-assembly of hierarchically nanostructured porous zirconium phosphate solid acids with high thermal stability / Z.-Y. Yuan, T.-Z. Ren, A. Azioune et al. // *Catalysis Today*. – 2005. – Vol. 105. – № 3. – P. 647-654.

101. Vantomme, A. One-pot synthesis of a high-surface-area zirconium oxide material with hierarchically three-length-scaled pore structure / A. Vantomme, Z.-Y. Yuan, B.-L. Su // *New Journal of Chemistry*. – 2004. – Vol. 28. – № 9. – P. 1083-1085.

102. Wang, P. Facile Synthesis of Nanosheet-Stacked Hierarchical ZSM-5 Zeolite for Efficient Catalytic Cracking of n-Octane to Produce Light Olefins / P. Wang, X. Xiao, Y. Pan et al. // *Catalysts*. – 2022. – Vol. 12. – № 3. – P. 351.

103. Fattakhova-Rohlfing, D. Three-dimensional titanium dioxide nanomaterials. / D. Fattakhova-Rohlfing, A. Zaleska, T. Bein // *Chemical reviews*. – 2014. – Vol. 114. – № 19. – P. 9487-9558.

104. Li-Hua, C. Highly Stable and Reusable Multimodal Zeolite TS-1 Based Catalysts with Hierarchically Interconnected Three-Level Micro–Meso–Macroporous Structure / C. Li-Hua, X.-Y. Li, G. Tian et al. // *Angewandte Chemie*

International Edition. – 2011. – Vol. 50. – № 47. – P. 11156-11161.

105. Chen, L.-H. Multimodal Zeolite-Beta-Based Catalysts with a Hierarchical, Three-level Pore Structure / L.-H. Chen, X.-Y. Li, G. Tian et al. // *ChemSusChem*. – 2011. – Vol. 4. – № 10. – P. 1452-1456.

106. Liu, J. Hierarchical Macro-meso-microporous ZSM-5 Zeolite Hollow Fibers With Highly Efficient Catalytic Cracking Capability / J. Liu, G. Jiang, Y. Liu et al. // *Scientific Reports*. – 2014. – Vol. 4. – № 1. – P. 7276.

107. Wang, Y. TiO₂–SiO₂ composite fibers with tunable interconnected porous hierarchy fabricated by single-spinneret electrospinning toward enhanced photocatalytic activity / Y. Wang, H. Huang, J. Gao et al. // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – Vol. 2. – № 31. – P. 12442-12448

108. Zhong, Z. Impact of Growth Kinetics on Morphology and Pore Structure of TiO₂ One-Pot Synthesis of Macroporous TiO₂ Microspheres / Z. Zhong, F. Chen, T.-P. Ang et al. // *Inorganic Chemistry*. – 2006. – Vol. 45. – № 12. – P. 4619-4625.

109. Ye, J. Nanoporous Anatase TiO₂ Mesocrystals: Additive-Free Synthesis, Remarkable Crystalline-Phase Stability, and Improved Lithium Insertion Behavior / J. Ye, W. Liu, J. Cai et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133. – № 4. – P. 933-940.

110. Tong, T. Preparation and characterization of anatase TiO₂ microspheres with porous frameworks via controlled hydrolysis of titanium alkoxide followed by hydrothermal treatment / T. Tong, J. Zhang, B. Tian et al. // *Materials Letters*. – 2008. – Vol. 62. – № 17. – P. 2970-2972.

111. Lü, X. Non-Aqueous Preparation of High-Crystallinity Hierarchical TiO₂ Hollow Spheres with Excellent Photocatalytic Efficiency / X. Lü, S. Ding, Y. Xie, F. Huang // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2011. – Vol. 2011. – № 18. – P. 2879-2883.

112. Debecker, D.P. Mesoporous mixed oxide catalysts via non-hydrolytic sol-gel: A review / D.P. Debecker, V. Hulea, P.H. Mutin // *Applied Catalysis A: General*. – 2013. – Vol. 451. – P. 192-206.

113. Fadeeva, E. Laser imprinting of 3D structures in gel-based titanium oxide

organic-inorganic hybrids / E. Fadeeva, J. Koch, B. Chichkov et al. // *Applied Physics A*. – 2006. – Vol. 84. – № 1. – P. 27-30.

114. Blanchard, J. Hydrolysis and Condensation Reactions of Transition Metal Alkoxides: Calorimetric Study and Evaluation of the Extent of Reaction / J. Blanchard, M. In, B. Schaudel, C. Sanchez // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 1998. – Vol. 1998. – № 8. – P. 1115-1127.

115. Verma, A. Aging effect of diethanolamine stabilized sol on different properties of TiO₂ films: Electrochromic applications / A. Verma, M. Kar, S.A. Agnihotry // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2007. – Vol. 91. – № 14. – P. 1305-1312.

116. Imao, T. Preparation of TiO₂ nanocrystalline films controlled by acetylacetone/polyethylene glycol and their photoelectric properties / T. Imao, N. Noma, S. Ito // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2006. – Vol. 38. – № 2. – P. 197-202.

117. Liu, B. Construction of hierarchical titanium dioxide nanomaterials by tuning the structure of polyvinylpyrrolidone–titanium butoxide complexes from 2- to 3-dimensional / B. Liu, X. Zhao, K. Nakata, A. Fujishima // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – Vol. 1. – № 16. – P. 4993-5000.

118. Chen, D. Synthesis of Monodisperse Mesoporous Titania Beads with Controllable Diameter, High Surface Areas, and Variable Pore Diameters (14–23 nm) / D. Chen, L. Cao, F. Huang et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132. – № 12. – P. 4438-4444.

119. Shiba, K. Preparation of nanoporous titania spherical nanoparticles / K. Shiba, S. Sato, T. Matsushita, M. Ogawa // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2013. – Vol. 199. – P. 317-325

120. Jiang, H. Development of an amorphous mesoporous TiO₂ nanosphere as a novel carrier for poorly water-soluble drugs: Effect of different crystal forms of TiO₂ carriers on drug loading and release behaviors / H. Jiang, T. Wang, L. Wang et al. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2012. – Vol. 153. – P. 124-130.

121. Yuan, Z.-Y. Design of bimodal mesoporous silicas with interconnected pore

systems by ammonia post-hydrothermal treatment in the mild-temperature range / Z.-Y. Yuan, J.-L. Blin, B.-L. Su // *Chemical Communications*. – 2002. – № 5. – P. 504-505.

122. Yu, J.-S. Fabrication of Bimodal Porous Silicate with Silicalite-1 Core/Mesoporous Shell Structures and Synthesis of Nonspherical Carbon and Silica Nanocases with Hollow Core/Mesoporous Shell Structures / J.-S. Yu, S.B. Yoon, Y.J. Lee, K.B. Yoon // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – Vol. 109. – № 15. – P. 7040-7045.

123. Trong On, D. Zeolite-Coated Mesostructured Cellular Silica Foams / D. Trong On, S. Kaliaguine // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – Vol. 125. – № 3. – P. 618-619.

124. Trong On, D. Ultrastable and Highly Acidic, Zeolite-Coated Mesoporous Aluminosilicates / D. Trong On, S. Kaliaguine // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2002. – Vol. 41. – № 6. – P. 1036-1040.

125. Sanchez, C. Design, Synthesis, and Properties of Inorganic and Hybrid Thin Films Having Periodically Organized Nanoporosity / C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso et al. // *Chemistry of Materials*. – 2008. – Vol. 20. – № 3. – P. 682-737.

126. Fousseret, B. Inkjet-Printing-Engineered Functional Microdot Arrays Made of Mesoporous Hybrid Organosilicas / B. Fousseret, M. Mougenot, F. Rossignol et al. // *Chemistry of Materials*. – 2010. – Vol. 22. – № 13. – P. 3875-3883.

127. Lu, A.-H. Nanocasting: A Versatile Strategy for Creating Nanostructured Porous Materials / A.-H. Lu, F. Schüth // *Advanced Materials*. – 2006. – Vol. 18. – № 14. – P. 1793-1805.

128. Kim, B.-M. Another Rate-Determining Step in the CVD of Copper / B.-M. Kim, H.H. Lee // *Chemical Vapor Deposition*. – 2001. – Vol. 7. – № 6. – P. 242-245.

129. Pugazhendhi, K. Hierarchical superstructures of CeO₂ as a potential and novel photoanode material for DSSCs / K. Pugazhendhi, V.B. Lenin, D.J. Sharmila et al. // *AIP Conference Proceedings*. – 2019. – Vol. 2115.

130. Sasidharan, S. ZnO hierarchical structures as sacrificial inclusions for

enhanced performance under full sun and indoor light in bifacial dye sensitized solar cells / S. Sasidharan, A. Jagadeesh, S.C. Pradhan et al. // *Solar Energy*. – 2021. – Vol. 226. – P. 214-224.

131. Wang, S. A template-free method for preparation of cobalt nanoparticles embedded in N-doped carbon nanofibers with a hierarchical pore structure for oxygen reduction / S. Wang, Z. Cui, M. Cao // *Chemistry - A European Journal*. – 2015. – Vol. 21. – № 5. – P. 2165-2172

132. Wang, J. Magnesiothermic synthesis of sulfur-doped graphene as an efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction / J. Wang, R. Ma, Z. Zhou et al. // *Scientific Reports*. – 2015. – Vol. 5. – P. 9304.

133. Liang, J. Fe-N decorated hybrids of CNTs grown on hierarchically porous carbon for high-performance oxygen reduction / J. Liang, R.F. Zhou, X.M. Chen et al. // *Advanced Materials*. – 2014. – Vol. 26. – № 35. – P. 6074-6079.

134. Liang, H.-W. Hierarchically porous carbons with optimized nitrogen doping as highly active electrocatalysts for oxygen reduction / H.-W. Liang, X. Zhuang, S. Brüller et al. // *Nature Communications*. – 2014. – Vol. 5. – № 1. – P. 4973.

135. Huang, X. Ultrahigh rate capabilities of lithium-ion batteries from 3D ordered hierarchically porous electrodes with entrapped active nanoparticles configuration / X. Huang, H. Yu, J. Chen et al. // *Advanced Materials*. – 2014. – Vol. 26. – № 8. – P. 1296-1303.

136. Lee, K.T. Synthesis and Rate Performance of Monolithic Macroporous Carbon Electrodes for Lithium-Ion Secondary Batteries / K.T. Lee, J.C. Lytle, N.S. Ergang et al. // *Advanced Functional Materials*. – 2005. – Vol. 15. – № 4. – P. 547-556.

137. Ding, J. Carbon nanosheet frameworks derived from peat moss as high performance sodium ion battery anodes / J. Ding, H. Wang, Z. Li et al. // *ACS Nano*. – 2013. – Vol. 7. – № 12. – P. 11004-11015.

138. Liu, J. Electrospun $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ nanofibers as stable cathode materials for sodium-ion batteries / J. Liu, K. Tang, K. Song et al. // *Nanoscale*. – 2014. – Vol. 6. – № 10. – P. 5081-5086.

139. Zhao, Q. Hierarchically structured nanoporous poly(ionic liquid) membranes: Facile preparation and application in fiber-optic pH sensing / Q. Zhao, M. Yin, A.P. Zhang et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – Vol. 135. – № 15. – P. 5549-5552.
140. Mitchell, S. Visualization of hierarchically structured zeolite bodies from macro to nano length scales / S. Mitchell, N.-L. Michels, K. Kunze, J. Pérez-Ramírez // *Nature Chemistry*. – 2012. – Vol. 4. – № 10. – P. 825-831.
141. Hiragond, C. Hierarchical nanostructured photocatalysts for CO₂ photoreduction / C. Hiragond, S. Ali, S. Sorcar, S. II In // *Catalysts*. – 2019. – Vol. 9. – № 4. – P. 370.
142. Xu, M. Hierarchically porous nagelschmidtite bioceramic-silk scaffolds for bone tissue engineering / M. Xu, H. Li, D. Zhai et al. // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2015. – Vol. 3. – № 18. – P. 3799-3809.
143. Shi, J. Polydopamine microcapsules with different wall structures prepared by a template-mediated method for enzyme immobilization / J. Shi, C. Yang, S. Zhang et al. // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2013. – Vol. 5. – № 20. – P. 9991-9997.
144. Wu, J.-J. Soft processing of hierarchical oxide nanostructures for dye-sensitized solar cell applications / J.-J. Wu, W.-P. Liao, M. Yoshimura // *Nano Energy*. – 2013. – Vol. 2. – № 6. – P. 1354-1372.
145. Chen, Z. CdS/CdSe Co-sensitized Solar Cells Based on Hierarchically Structured SnO₂/TiO₂ Hybrid Films / Z. Chen, C. Wei, S. Li et al. // *Nanoscale Research Letters*. – 2016. – Vol. 11. – P. 295.
146. Wang, J. Effect of morphology evolution from nanotubes to concatenated nanoparticles of hierarchical TiO₂ nanostructures on power conversion efficiency of dye-sensitized solar cells / J. Wang, Y. Yang, M. Hojamberdiev et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 708. – P. 508-516.
147. Jing, L. Surface tuning for oxide-based nanomaterials as efficient photocatalysts / L. Jing, W. Zhou, G. Tian, H. Fu // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – Vol. 42. – № 24. – P. 9509.

148. Qiu, J. A titanium dioxide nanorod array as a high-affinity nano-bio interface of a microfluidic device for efficient capture of circulating tumor cells / J. Qiu, K. Zhao, L. Li et al. // *Nano Research*. – 2017. – Vol. 10. – № 3. – P. 776-784.
149. Burda, C. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes / C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed // *Chemical Reviews*. – 2005. – Vol. 105. – № 4. – P. 1025-1102.
150. Yang, Y. Hierarchical ZnO microrods: synthesis, structure, optical and photocatalytic properties / Y. Yang, G. Du, X. Xin, B. Xu // *Applied Physics A*. – 2011. – Vol. 104. – № 4. – P. 1229-1235.
151. Liu, L. Revisiting the Growth Mechanism of Hierarchical Semiconductor Nanostructures: The Role of Secondary Nucleation in Branch Formation / L. Liu, M.L. Sushko, E.C. Buck et al. // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2019. – Vol. 10. – № 21. – P. 6827-6834.
152. Zhu, L.-P. Self-assembled 3D porous flowerlike α -Fe₂O₃ hierarchical nanostructures: Synthesis, growth mechanism, and their application in photocatalysis / L.-P. Zhu, N.-C. Bing, L.-L. Wang et al. // *Dalton Transactions*. – 2012. – Vol. 41. – № 10. – P. 2959-2965.
153. Lin, N. Correlation between hierarchical structure of crystal networks and macroscopic performance of mesoscopic soft materials and engineering principles / N. Lin, X.Y. Liu // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – Vol. 44. – № 21. – P. 7881-7915.
154. Zeng, S. Facile Route for the Fabrication of Porous Hematite Nanoflowers: Its Synthesis, Growth Mechanism, Application in the Lithium Ion Battery, and Magnetic and Photocatalytic Properties / S. Zeng, K. Tang, T. Li et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – Vol. 112. – № 13. – P. 4836-4843.
155. Wu, X. Morphology Control, Crystal Growth, and Growth Mechanism of Hierarchical Tellurium (Te) Microstructures / X. Wu, Y. Wang, S. Zhou et al. // *Crystal Growth & Design*. – 2013. – Vol. 13. – № 1. – P. 136-142.
156. Suarez, M. Calorimetric determination of proton/sodium(1+) ion exchange

- on .alpha.-titanium phosphate / M. Suarez, J.R. Garcia, J. Rodriguez // The Journal of Physical Chemistry. – 1984. – Vol. 88. – № 1. – P. 157-159.
157. Suarez, M. Thermodynamic treatment of proton/sodium(1+) ion exchange on .alpha.-titanium phosphate / M. Suarez, J.R. Garcia, J. Rodriguez // The Journal of Physical Chemistry. – 1984. – Vol. 88. – № 1. – P. 159-162.
158. Garcia, J.R. X-ray diffraction spectrometry for the analysis of crystalline solid phases / J.R. Garcia, M. Suarez, C.G. Guarido, J. Rodriguez // Analytical Chemistry. – 1984. – Vol. 56. – № 2. – P. 193-196.
159. Clearfield, A. The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observations on its ion exchange behaviour / A. Clearfield, J.A. Stynes // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1964. – Vol. 26. – № 1. – P. 117-129.
160. Sarkar, K. Enhancement in microporosity and catalytic activity on grafting silica and organosilica moieties in lamellar titanium phosphate framework / K. Sarkar, M. Nandi, A. Bhaumik // Applied Catalysis A: General. – 2008. – Vol. 343. – № 1-2. – P. 55-61.
161. Takahashi, H. Characterization of semicrystalline titanium(IV) phosphates and their selectivity of cations and lithium isotopes / H. Takahashi, T. Oi, M. Hosoe // Journal of Materials Chemistry. – 2002. – Vol. 12. – № 8. P. 2513-2518.
162. Hogarth, W.H.J. Proton conduction mechanism and the stability of sol-gel titanium phosphates / W.H.J. Hogarth, S.S. Muir, A.K. Whittaker et al. // Solid State Ionics. – 2007. – Vol. 177. – № 39. – P. 3389-3394.
163. Lapina, A. Electrical conductivity of titanium pyrophosphate between 100 and 400°C: Effect of sintering temperature and phosphorus content / A. Lapina, C. Chatzichristodoulou, J. Hallinder et al. // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2014. – Vol. 18. – P. 39-47.
164. Mileo, P.G.M. Highly Efficient Proton Conduction in a Three-Dimensional Titanium Hydrogen Phosphate / P.G.M. Mileo, T. Kundu, R. Semino et al. // Chemistry of Materials. – 2017. – Vol. 29. – № 17. – P. 7263-7271.
165. Nalini, V. Structure, Water Uptake, and Electrical Conductivity of TiP_2O_7 / V. Nalini, M.H. Sørby, K. Amezawa et al. // Journal of the American Ceramic

Society. – 2011. – Vol. 94. – № 5. – P. 1514-1522.

166. Babaryk, A.A. Structural and proton conductivity studies of fibrous π - $\text{Ti}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: application in chitosan-based composite membranes / A.A. Babaryk, A. Adawy, I. García et al. // Dalton Trans. – 2021. – Vol. 50. – № 22. – P. 7667-7677.

167. Kumada, N. Hydrothermal synthesis of $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$, α - $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and γ - $\text{Ti}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ from a lepidocrocite-type titanate / N. Kumada, A. Imase, S. Yanagida et al. // Journal of Asian Ceramic Societies. – 2019. – Vol. 7. – № 3. – P. 361-367.

168. Andersen, A.M.K. Determination of Formation Regions of Titanium Phosphates; Determination of the Crystal Structure of β -Titanium Phosphate, $\text{Ti}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$, from Neutron Powder Data / A.M.K. Andersen, P. Norby, T. Vogt // Journal of Solid State Chemistry. – 1998. – Vol. 140. – № 2. – P. 266-271.

169. Christensen, A. X-Ray Powder Diffraction Study of Layer Compounds. The Crystal Structure of α - $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and a Proposed Structure for γ - $\text{Ti}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / A. Christensen, E. Andersen, I. Andersen et al. // Acta Chemica Scandinavica. – 1990. – Vol. 44. – P. 865-872.

170. Llavona, R. Lamellar inorganic ion exchangers. Alkali metal ion exchange on α - and γ - titanium phosphate / R. Llavona, M. Suarez, J.R. Garcia, J. Rodriguez // Inorganic Chemistry. – 1989. – Vol. 28. – № 14. – P. 2863-2868.

171. Clearfield, A. Zirconium and titanium phosphates as catalysts: a review / A. Clearfield, D.S. Thakur // Applied Catalysis. – 1986. – Vol. 26. – P. 1-26.

172. Colodrero, R.M.P. Properties and Applications of Metal Phosphates and Pyrophosphates as Proton Conductors / R.M.P. Colodrero, P. Olivera-Pastor, A. Cabeza, M. Bazaga-García // Materials. – 2022. – Vol. 15. – № 4. – P. 1292.

173. Kishore, M.S. Electrochemical intercalation of lithium in the titanium hydrogen phosphate $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / M.S. Kishore, V. Pralong, V. Caignaert et al. // Journal of Power Sources. – 2007. – Vol. 169. – № 2. – P. 355-360.

174. Lee, G. Effect of interlayer spacing on sodium ion insertion in nanostructured titanium hydrogen phosphate/carbon nanotube composites / G.

Lee, X. Zhang, H. Zhang et al. // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6. – № 65. – P. 60015-60021.

175. Xiang, X. Gamma titanium phosphate as an electrode material for Li-ion and Na-ion storage: performance and mechanism / X. Xiang, X. Li, K. Chen et al. // Journal of Materials Chemistry A. – 2016. – Vol. 4. – № 46. – P. 18084-18090.

176. García-Glez, J. α -Titanium phosphate intercalated with propylamine: An alternative pathway for efficient europium(III) uptake into layered tetravalent metal phosphates / J. García-Glez, C. Trobajo, S.A. Khainakov, Z. Amghouz // Arabian Journal of Chemistry. – 2017. – Vol. 10. – № 6. – P. 885-894.

177. Albitres, G.A. V. Intercalation of α -titanium phosphate with long-chain amine aided by short-chain amine / G.A. V Albitres, S.P. Cestari, D.F.S. Freitas et al. // Applied Nanoscience. – 2020. – Vol. 10. – № 3. – P. 907-916.

178. García-Glez, J. Exfoliation and europium(III)-functionalization of α -titanium phosphate via propylamine intercalation: from multilayer assemblies to single nanosheets / J. García-Glez, C. Trobajo, A. Adawy, Z. Amghouz // Adsorption. – 2020. – Vol. 26. – № 2. – P. 241-250.

179. Korneikov, R.I. Stability of Titanyl Hydrogen Phosphates in Aqueous Media / R.I. Korneikov, S. V Aksenova, V.I. Ivanenko, E.P. Lokshin // Inorganic Materials. – 2018. – Vol. 54. – № 7. – P. 689-693.

180. Decuzzi, P. The Receptor-Mediated Endocytosis of Nonspherical Particles / P. Decuzzi, M. Ferrari // Biophysical Journal. – 2008. – Vol. 94. – № 10. – P. 3790-3797.

181. Prabhu, S. Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects / S. Prabhu, E.K. Poulouse // International Nano Letters. – 2012. – Vol. 2. – № 1. – P. 32.

182. Wypij, M. Biogenic Silver Nanoparticles: Assessment of Their Cytotoxicity, Genotoxicity and Study of Capping Proteins / M. Wypij, T. Jędrzejewski, M. Ostrowski et al. // Molecules. – 2020. – Vol. 25. – № 13. – P. 3022.

183. Bortun, A.I. Synthesis and Characterization of Two Novel Fibrous Titanium Phosphates $\text{Ti}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / A.I. Bortun, S.A. Khainakov, L.N. Bortun et al. //

Chemistry of Materials. – 1997. – Vol. 9. – № 8. – P. 1805-1811.

184. Espina, A. Reaction of $\pi\text{-Ti}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with molten alkali nitrates: Synthesis of the fibrous materials $\pi\text{-M}_{0.5}\text{H}_{0.5}\text{TiOPO}_4$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) / A. Espina, C. Trobajo, S.A. Khainakov et al. // Materials Research Bulletin. – 2002. – Vol. 37. – № 8. – P. 1381-1392.

185. Espina, A. Synthesis of the fibrous materials $\rho\text{-Na}_{0.50}\text{H}_{0.50}\text{TiOPO}_4$ and $\rho\text{-K}_{0.67}\text{H}_{0.33}\text{TiOPO}_4$ by reaction of $\rho\text{-Ti}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ with molten alkali nitrates / A. Espina, C. Trobajo, S.A. Khainakov, J.R. García // Materials Research Bulletin. – 2001. – Vol. 36. – № 13. – P. 2531-2541.

186. Salvado, M.A. Crystal Structure, Including H-atom Positions, of $\text{Ti}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ Determined from Synchrotron X-Ray and Neutron Powder Data. / M.A. Salvado, P. Pertierra, S. Garcia-Granda et al. // European journal of solid state and inorganic chemistry. – 1997. – Vol. 34. – № 11. – P. 1237-1247.

187. Bereznitski, Y. Surface and Structural Properties of Novel Titanium Phosphates / Y. Bereznitski, M. Jaroniec, A.I. Bortun et al. // Journal of Colloid and Interface Science. – 1997. – Vol. 191. – № 2. – P. 442-448.

188. García-Glez, J. The ability of a fibrous titanium oxophosphate for nitrogen-adsorption above room temperature / J. García-Glez, Z. Amghouz, I. da Silva et al. // Chemical Communications. – 2017. – Vol. 53. – № 14. – P. 2249-2251.

189. Park, J.-W. Osteoconductivity of hydrophilic microstructured titanium implants with phosphate ion chemistry / J.-W. Park, J.-H. Jang, C.S. Lee, T. Hanawa // Acta Biomaterialia. – 2009. – Vol. 5. – № 6. – P. 2311-2321.

190. Lu, J. Corrosion of titanium in phosphoric acid at 250 °C / J. Lu // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2009. – Vol. 19. – № 3. – P. 552-556.

191. Yada, M. Synthesis and controllable wettability of micro-and nanostructured titanium phosphate thin films formed on titanium plates / M. Yada, Y. Inoue, A. Sakamoto et al. // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2014. – Vol. 6. – № 10.

192. Gnedenkov, S. V. In vivo study of osteogenerating properties of calcium-phosphate coating on titanium alloy Ti-6Al-4V / S. V Gnedenkov, S.L.

Sinebryukhov, A. V Puz' et al. // Bio-Medical Materials and Engineering. – 2016. – Vol. 27. – № 6. – P. 551-560.

193. Chellappa, M. Electrophoretic deposition of silica and its composite coatings on Ti-6Al-4V, and its in vitro corrosion behaviour for biomedical applications / M. Chellappa, U. Vijayalakshmi // Materials Science and Engineering: C. – 2017. – Vol. 71. – P. 879-890.

194. Yada, M. Apatite-forming ability of titanium compound nanotube thin films formed on a titanium metal plate in a simulated body fluid / M. Yada, Y. Inoue, G. Akihito et al. // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2010. – Vol. 80. – № 2. – P. 116-124.

195. Gil, F.J. Biomimetic treatment on dental implants for short-term bone regeneration / F.J. Gil, N. Manzanares, A. Badet et al. // Clinical Oral Investigations. – 2014. – Vol. 18. – № 1. – P. 59-66.

196. Wang, X. Novel flower-like titanium phosphate microstructures and their application in lead ion removal from drinking water / X. Wang, X. Yang, J. Cai et al. // Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – Vol. 2. – № 19.

197. Guo, S.Y. Constructing a novel hierarchical 3D flower-like nano/micro titanium phosphate with efficient hydrogen evolution from water splitting / S.Y. Guo, S. Han // Journal of Power Sources. – 2014. – Vol. 267. – P. 9-13.

198. Guo, S.Y. Synthesis of shape-controlled mesoporous titanium phosphate nanocrystals: The hexagonal titanium phosphate with enhanced hydrogen generation from water splitting / S.Y. Guo, S. Han, B. Chi et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – Vol. 39. – № 6. – P. 2446-2453.

199. Jia, K. Impregnating titanium phosphate nanoparticles onto a porous cation exchanger for enhanced lead removal from waters / K. Jia, B. Pan, L. Lv et al. // Journal of Colloid and Interface Science. – 2009. – Vol. 331. – № 2. – P. 453-457.

200. Kapnisti, M. Enhanced sorption capacities for lead and uranium using titanium phosphates; sorption, kinetics, equilibrium studies and mechanism implication / M. Kapnisti, F. Noli, P. Misaelides et al. // Chemical Engineering Journal. – 2018. – Vol. 342. – P. 184-195.

201. Ortíz-Oliveros, H.B. Synthesis of α -Ti(HPO₄)₂·H₂O and sorption of Eu (III) / H.B. Ortíz-Oliveros, R.M. Flores-Espinosa, E. Ordoñez-Regil, S.M. Fernández-Valverde // *Chemical Engineering Journal*. – 2014. – Vol. 236. – P. 398-405.
202. Peng, W. Constructing mesoporous phosphated titanium oxide for efficient Cr(III) removal / W. Peng, S. Du, Z. Shaoning et al. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2020. – Vol. 384. – P. 121278.
203. Sahu, B.B. Cation exchange and sorption properties of crystalline α -titanium(IV) phosphate / B.B. Sahu, K. Parida // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2002. – Vol. 248. – № 2. – P. 221-230.
204. Ban, T. Bottom-up synthesis of titanophosphate nanosheets by the aqueous solution process / T. Ban, K. Asano, C. Takai-Yamashita, Y. Ohya // *Nanoscale Advances*. – 2020. – Vol. 2. – № 8. – P. 3542-3549.
205. Carvajal, M.E. Adsorption properties of novel layered titanium phosphate prepared from mesoporous titania by sol–gel processing / M.E. Carvajal, J.L. Brito, E. Bastardo-González, F.J. Méndez // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2021. – Vol. 97. – № 2. – P. 431-440.
206. Jia, K. Adsorption of Pb²⁺, Zn²⁺, and Cd²⁺ from waters by amorphous titanium phosphate / K. Jia, B. Pan, Q. Zhang et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2008. – Vol. 318. – № 2. – P. 160-166.
207. Kobayashi, M. Synthesis of Titanium Dioxide Nanocrystals with Controlled Crystal- and Micro-Structures from Titanium Complexes / M. Kobayashi, H. Kato, M. Kakihana // *Nanomaterials and Nanotechnology*. – 2013. – Vol. 3. – № 1.
208. Katsumata, K.I. Preparation of TiO₂ thin films using water-soluble titanium complexes and their photoinduced properties / K.I. Katsumata, Y. Ohno, K. Tomita et al. // *Photochemistry and Photobiology*. – 2011. – Vol. 87. – № 5. – P. 988-994.
209. Truong, Q.D. Controlled synthesis of titania using water-soluble titanium complexes: A review / Q.D. Truong, L.X. Dien, D.V.N. Vo, T.S. Le // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2017. – Vol. 251. – P. 143-163.
210. Peng, J. Synthesis of silver nanoparticle-hollow titanium phosphate sphere hybrid as a label for ultrasensitive electrochemical detection of human interleukin-

6. / J. Peng, L.-N. Feng, Z.-J. Ren et al. // Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany). – 2011. – Vol. 7. – № 20. – P. 2921-2928.
211. Heintz, N.S. Sorption of Titanium Complexes with Organic Acids on Titanium (IV) Oxide / N.S. Heintz, D.V. Vorobiev, E.A. Korina et al. // Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry. – 2021. – Vol. 13. – № 2. – P. 79-88.
212. Korina, E. Microspherical Titanium-Phosphorus Double Oxide: Hierarchical Structure Development for Sensing Applications / E. Korina, A. Abramyan, O. Bol'shakov et al. // Sensors. – 2023. – Vol. 23. – № 2. – P. 933.
213. Cai, B. The custom making of hierarchical micro/nanoscaled titanium phosphate coatings and their formation mechanism analysis / B. Cai, N. Jiang, P. Tan et al. // RSC Advances. – 2019. – Vol. 9. – № 70. – P. 41311-41318.
214. Serre, C. Hydrothermal synthesis and crystal structure of a new three-dimensional titanium(IV) phosphate with an open structure: $\text{Ti}_6\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PO}_4)_7 \cdot (\text{H}_3\text{O})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ or MIL-18 / C. Serre, G. Férey // Comptes Rendus de l'Academie des Sciences - Series IIc: Chemistry. – 1999. – Vol. 2. – № 2. – P. 85-91.
215. Kalaimani, N. Growth and characterization of solution grown nonlinear optical ammonium tartrate crystal / N. Kalaimani, K. Ramya, R. Aarthi, C. Ramachandra Raja // Rasayan Journal of Chemistry. – 2018. – Vol. 11. – № 3. – P. 1263-1269.
216. Badawi, H.M. Analysis of the infrared and Raman spectra of phenylacetic acid and mandelic (2-hydroxy-2-phenylacetic) acid / H.M. Badawi, W. Förner // Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2011. – Vol. 78. – № 3. – P. 1162-1167.
217. Pan, C. A neutral templating route to mesoporous titanium phosphate molecular sieves with enhanced thermal stability / C. Pan, S. Yuan, W. Zhang // Applied Catalysis A: General. – 2006. – Vol. 312. – № 1-2. – P. 865-867.
218. Bao, C. Facile synthesis of poly(vinyl alcohol)/ α -titanium phosphate nanocomposite with markedly enhanced properties / C. Bao, Y. Guo, L. Song et al.

// Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2011. – Vol. 50. – № 19. – P. 11109–11116.

219. Güler, H. A rapid synthesis of sodium titanium phosphate, $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ by using microwave energy / H. Güler, F. Kurtuluş // Materials Chemistry and Physics. – 2006. – Vol. 99. – № 2-3. – P. 394-397.

220. Maslova, M. V. Formation of titanium phosphate composites during phosphoric acid decomposition of natural sphene / M. V. Maslova, D. Rusanova, V. Naydenov et al. // Journal of Solid State Chemistry. – 2008. – Vol. 181. – № 12. – P. 3357-3365.

221. Reghunath, S. A review of hierarchical nanostructures of TiO_2 : Advances and applications / S. Reghunath, D. Pinheiro, S.D. KR // Applied Surface Science Advances. – 2021. – Vol. 3. – P. 100063.

222. Paabo, M. Deuterium isotope effects and the dissociation of deuterio-phosphoric acid from 5 to 50.deg. / M. Paabo, R.G. Bates // The Journal of Physical Chemistry. – 1970. – Vol. 74. – № 4. – P. 706-710.

223. Wu, Y. Hexylthiophene-featured D-A- π -a structural indoline chromophores for coadsorbent-free and panchromatic dye-sensitized solar cells / Y. Wu, X. Zhang, W. Li et al. // Advanced Energy Materials. – 2012. – Vol. 2. – № 1. – P. 149-156.

224. Mikhailov, M.S. 9-(p-Tolyl)-2,3,4,4a,9,9a-hexahydro-1H-carbazole—A new donor building-block in the design of sensitizers for dye-sensitized solar cells / M.S. Mikhailov, N.S. Gudim, E.A. Knyazeva et al. // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2020. – Vol. 391. – P. 112333.

225. Tanaka, E. Structural features of indoline donors in D-A- π -A type organic sensitizers for dye-sensitized solar cells / E. Tanaka, M.S. Mikhailov, N.S. Gudim et al. // Molecular Systems Design and Engineering. – 2021. – Vol. 6. – № 9. – P. 730-738.

226. Gomes, D.J.C. Thermal behaviour of mandelic acid, sodium mandelate and its compounds with some bivalent transition metal ions / D.J.C. Gomes, F.J. Caires, L.S. Lima et al. // Thermochemica Acta. – 2012. – Vol. 533. – P. 16-21.

227. Bortun, A.I. Synthesis and characterization of ion exchange properties of spherically granulated titanium phosphate / A.I. Bortun, L.N. Bortun, A. Clearfield et al. // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 1997. – Vol. 15. – № 3. – P. 515-532.
228. Maslova, M. V. Acid-base and sorption properties of amorphous titanium phosphate / M. V Maslova, A.S. Chugunov, L.G. Gerasimova, N. V Konovalova // *Radiochemistry*. – 2013. – Vol. 55. – № 4. – P. 392-398.
229. Bortun, A. Formation of crystalline titanium(IV) phosphates from titanium(III) Solutions / A. Bortun, E. Jaimez, R. Llavona et al. // *Materials Research Bulletin*. – 1995. – Vol. 30. – № 4. – P. 413-420.
230. Li, Y.J. Hydrothermal synthesis of new metastable phases: preparation and intercalation of a new layered titanium phosphate / Y.J. Li, M.S. Whittingham // *Solid State Ionics*. – 1993. – Vols. 63-65. – P. 391-395.
231. Pershina, S. V. Extreme behavior of Li-ion conductivity in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ glass system / S. V Pershina, A.A. Raskovalov, B.D. Antonov et al. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2015. – Vol. 430. – P. 64-72.
232. Attia, A. Titanium phosphates as positive electrode in lithium-ion batteries: Composition, phase purity and electrochemical performance / A. Attia, Q. Wang, X. Huang, Y. Yang // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2012. – Vol. 16. – № 4. – P. 1461-1471.
233. Janusz, W. Modification of titanium phosphate precipitated from titanylsulfate / W. Janusz, S. Khalameida, E. Skwarek et al. // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2019. – Vol. 135. – № 6. – P. 2925-2934.
234. Norberg, S.T. A TiP_2O_7 superstructure / S.T. Norberg, G. Svensson, J. Albertsson // *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*. – 2001. – Vol. 57. – № 3. – P. 225-227.
235. Nalini, V. Structure, Water Uptake, and Electrical Conductivity of TiP_2O_7 / V. Nalini, M.H. Sørby, K. Amezawa et al. // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2011. – Vol. 94. – № 5. – P. 1514-1522.
236. Kandil, A.T. Synthesis of Amorphous Titanium Phosphate using Dihydrate

- Wet-Process Phosphoric Acid / A.T. Kandil, E.A. Abdel-Aal, E.A.A. Rahman et al. // *Nature and Science*. – 2017. – Vol. 15. – № 10. – P. 57-64/
237. Abramian, A. Testing the Proton Conductivity of Microstructured Titanium-Phosphorus Double Oxide / A. Abramian, E. Korina, D. Korona et al. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2025. – Vol. 70. – P. 190-197.
238. Freeman, J.H. The preparation of anhydrous inorganic chlorides by dehydration with thionyl chloride / J.H. Freeman, M.L. Smith // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1958. – Vol. 7. – P. 224-227.
239. North, H.B. The action of thionyl chloride on the oxides of metals and metalloids / H.B. North, A.M. Hageman // *Journal of the American Chemical Society*. – 1913. – Vol. 35. – № 4. – P. 352-356.
240. Ouellette, R.J. 16 - Alcohols: Reactions and Synthesis / R.J. Ouellette, J.D. Rawn // *Organic Chemistry (Second Edition)* / R.J. Ouellette, J.D. Rawn eds. . – Academic Press, 2018. – P. 463-505.
241. Ran, R. Polymer-supported lewis acid catalysts. VII. Polystyrene-bonded Ti(IV) chloride catalysts / R. Ran, D. Fu, J. Shen, Q. Wang // *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* – 1993. – Vol. 31. – P. 2915-2921.
242. Menetrey, M. Reactivity of a reduced metal oxide surface: hydrogen, water and carbon monoxide adsorption on oxygen defective rutile TiO₂(110) / M. Menetrey, A. Markovits, C. Minot // *Surface Science*. – 2003. – Vol. 524. – № 1. – P. 49-62.
243. Sharma, V. Thermal gas-phase etching of titanium nitride (TiN) by thionyl chloride (SOCl₂) / V. Sharma, T. Blomberg, S. Haukka et al. // *Applied Surface Science*. – 2021. – Vol. 540. – P. 148309.
244. Wolzak, L.A. Titanium-catalyzed esterification reactions: beyond Lewis acidity / L.A. Wolzak, J.I. van der Vlugt, K.J. van den Berg et al. // *ChemCatChem*. – 2020. – Vol. 12. – № 20. – P. 5229-5235.
245. Yan, J. Catalytic synthesis of chloroacetates with thermoregulated ionic liquids based on vanadium-substituted polyoxometalate / J. Yan, Z. Wang, Y. E et al. // *RSC Adv*. – 2019. – Vol. 9. – № 15. – P. 8404-8410.

246. Rafiee, E. A revision for the synthesis of β -enaminones in solvent free conditions: efficacy of different supported heteropoly acids as active and reusable catalysts / E. Rafiee, M. Joshaghani, S. Eavani, S. Rashidzadeh // *Green Chem.* – 2008. – Vol. 10. – № 9. – P. 982-989.
247. Rafiee, E. Temperature regulated Brønsted acidic ionic liquid-catalyze esterification of oleic acid for biodiesel application / E. Rafiee, F. Mirnezami // *Journal of Molecular Structure.* – 2017. – Vol. 1130. – P. 296-302.
248. Gallego-Villada, L.A. Kinetic modeling of microwave-assisted esterification for biofuel additive production: conversion of levulinic acid with pentanol using Dowex[®] 50WX8 catalyst / L.A. Gallego-Villada, E.A. Alarcón, Á.G. Sathicq, G.P. Romanelli // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis.* – 2024. – Vol. 137. – № 4. – P. 2081-2103.
249. Ali, S. Kinetic Study of Dowex 50 Wx8-Catalyzed Esterification and Hydrolysis of Benzyl Acetate / S. Ali, S. Merchant // *Industrial & Engineering Chemistry Research - IND ENG CHEM RES.* – 2009. – Vol. 48. – P. 2519-2532.
250. Chan, K.-W. Esterification of adipic acid with methanol over Amberlyst 35 / K.-W. Chan, Y.-T. Tsai, H. Lin, M.-J. Lee // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.* – 2010. – Vol. 41. – № 4. – P. 414-420.
251. RU2762325C1 - Пластифицирующая композиция полифункционального действия для хлорсодержащих полимеров и способ её получения - Google Patents.
252. Melchiorre, M. Homogeneous Catalysis and Heterogeneous Recycling: A Simple Zn(II) Catalyst for Green Fatty Acid Esterification / M. Melchiorre, M.E. Cucciolito, M. Di Serio et al. // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering.* – 2021. – Vol. 9. – № 17. – P. 6001-6011.
253. Al-Qaysi, K. Comprehensive Study on the Effect of Preparation Conditions on the Activity of Sulfated Silica–Titania for Green Biofuel Production / K. Al-Qaysi, H. Nayebzadeh, N. Saghatoleslami // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials.* – 2020. – Vol. 30. – № 10. – P. 3999-4013.

254. Wu, X. Titanium radical redox catalysis: Recent innovations in catalysts, reactions, and modes of activation / X. Wu, Y. Chang, S. Lin // *Chem.* – 2022. – Vol. 8. – № 7. – P. 1805-1821.
255. Dvoranová, D. Radical Intermediates in Photoinduced Reactions on TiO₂ (An EPR Spin Trapping Study) / D. Dvoranová, Z. Barbieriková, V. Brezová // *Molecules.* – 2014. – Vol. 19. – № 11. – P. 17279-17304.
256. Casanova, L. Investigating the activation of passive metals by a combined in-situ AFM and Raman spectroscopy system: a focus on titanium / L. Casanova, M. Menegazzo, F. Goto et al. // *Scientific Reports.* – 2023. – Vol. 13. – № 1. – P. 1-9.
257. Mariappan, K. Fabrication of Hexagonal CuCoO₂ Modified Screen-Printed Carbon Electrode for the Selective Electrochemical Detection of Furaltadone / K. Mariappan, T.W. Chen, S.M. Chen et al. // *International Journal of Electrochemical Science.* – 2022. – Vol. 17. – № 6. – P. 220644.
258. Wang, L. Structural and morphological transformations of mesostructured titanium phosphate through hydrothermal treatment / L. Wang, Z. Yan, S. Qiao et al. // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2007. – Vol. 316. – № 2. – P. 954-961.
259. Morales, A. Voltammetric behaviour of nitrofurazone, furazolidone and other nitro derivatives of biological importance / A. Morales, P. Richter, M.I. Toral // *Analyst.* – 1987. – Vol. 112. – № 7. – P. 965-970.
260. Chen, T.W. Synthesis of praseodymium vanadate in deep eutectic solvent medium for electrochemical detection of furaltadone / T.W. Chen, T.S. Priya, S.M. Chen et al. // *Process Safety and Environmental Protection.* – 2023. – Vol. 174. – P. 368-375.
261. Sakthi Priya, T. Hierarchical 3D Snowflake-like Iron Diselenide: A Robust Electrocatalyst for Furaltadone Detection / T. Sakthi Priya, T.W. Chen, S.M. Chen et al. // *Inorganic Chemistry.* – 2023. – Vol. 62. – № 4. – P. 1437-1446.